This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

4/7/3
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014787863 **Image available**
WPI Acc No: 2002-608569/ **200265**
New perfluorovinyl ether monomer for solid polymer electrolyte films for fuel cells comprises sulfonamide group
Patent Assignee: ASAHI KASEI KK (ASAH); ASAHI KASEI KOGYO KK (ASAH)
Inventor: HOSHI N; IKEDA M; KOGA T; UEMATSU N
Number of Countries: 101 Number of Patents: 002
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 200262749	A1	20020815	WO 2002JP854	A	20020201	200265 B
EP 1359142	A1	20031105	EP 2002711282	A	20020201	200377
			WO 2002JP854	A	20020201	

Priority Applications (No Type Date): JP 2001343931 A 20011108; JP 200125018 A 20010201; JP 200130955 A 20010207; JP 2001278418 A 20010913; JP 2001342172 A 20011107; JP 2001343780 A 20011108
Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
WO 200262749	A1	J	215	C07C-311/24	

Designated States (National): AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ OM PH PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZM ZW
Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SL SZ TR TZ UG ZM ZW

EP 1359142	A1	E	C07C-311/24	Based on patent WO 200262749	

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR

Abstract (Basic): **WO 200262749** A1
NOVELTY - New perfluorovinyl ether monomer comprises sulfonamide group.
DETAILED DESCRIPTION - Perfluorovinyl ether monomer of formula (1) is new.
m=0-5;
n=1-5; and
R1, R2=H, 1-10C hydrocarbon group (with at most total 15 carbons and optionally substituted with halogen, OH, amino, alkoxy, carbonyl, ester, acid amide, sulfonyl and ether) or silyl with at most total 10 carbons and having at least one 1-10C hydrocarbon substituent group (when R1 and R2 are each optionally substituted 1-10C hydrocarbon

groups or substituted silyl groups, they may be bonded to each other to form a divalent group which may bond to a nitrogen atom to form a saturated or unsaturated nitrogenous hetero-ring).

INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following:

(1) production of (1), comprising:

(i) transforming an acyl fluoride (2) into a carboxylate (3);

(ii) performing amidation of the fluorosulfonyl group of (3) then treating with an alkali compound, to give a sulfonamide (4); and

(iii) performing decarbonate-vinylation then treating with a protic compound;

(2) a sulfonamide (4);

(3) production of (1), comprising:

(i) amidation of a sulfonyl fluoride (5) by reaction with an amine or metal amide, M2NR5R6 (6); and

(ii) treating with a protic compound;

(4) production of (1) comprising:

(i) defluorinating (7) using a metal amide, M3NRxRy (8) and a catalyst; and

(ii) treating with a protic compound;

(5) a compound (7);

(6) production of (1) comprising:

(i) dehalogenating (9); and

(ii) treating with a protic compound; and

(7) compound (9).

M1=alkali metal, alkaline earth metal, quaternary ammonium or quaternary phosphonium group;

R3, R4=H, 1-10C hydrocarbon (with at most total 15 carbons and optionally substituted with halogen, OH, amino, alkoxy, carbonyl, ester, acid amide, sulfonyl and ether), silyl with at most total 10 carbons and having at least one 1-10C hydrocarbon substituent, alkali metal, alkaline earth metal, ammonium or phosphonium group (when R3 and R4 are each optionally substituted by 1-10C hydrocarbons or substituted silyl groups, they may be bonded to each other to form a divalent group which may bond to a nitrogen atom to form a saturated or unsaturated nitrogenous hetero-ring; further R3 and R4 are not both H);

R5, R6, Rx, Ry=1-10C hydrocarbon with at most 15 total carbons (optionally substituted with N, N-disubstituted amino substituted with 2 hydrocarbon groups, alkoxy and ether) or silyl with at most total 10 carbons and having at least one 1-10C hydrocarbon substituent group (R5 and/or R6 and Rx and/or Ry=3-10C secondary or tertiary alkyl or substituted silyl; they may be bonded to each other to form a divalent gp. which may bond to a nitrogen atom to form a saturated or unsaturated nitrogenous hetero-ring);

M2=H, alkali metal or alkaline earth metal;

M3=alkali metal or alkaline earth metal; and

X1, X2=Cl, Br or I.

USE - New perfluorovinyl ether monomer for fluoropolymers, copolymers, fluorocopolymers, copolymer films, modified copolymer films, polymer solid electrolyte films, crosslinked copolymer films and crosslinked polymer solid electrolyte films (all claimed) for electrolytes of fuel cells.

ADVANTAGE - The solid electrolyte has excellent durability and heat resistance, and high proton transport ratio.

pp; 215 DwgNo 0/1

Derwent Class: A14; A41; A85; E16; L03; X16

International Patent Class (Main): C07C-311/24

International Patent Class (Additional): C07C-303/36; C07F-007/12; C08F-214/26; C08F-216/14; H01M-008/02

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

(43) 国際公開日
2002年8月15日 (15.08.2002)

(10) 国際公開番号
WO 02/062749 A1

(51) 国際特許分類[7]: C07C 311/24, 303/36, C07F 7/12, C08F 214/26, 216/14, H01M 8/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/00854

(22) 国際出願日: 2002年2月1日 (01.02.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-25018 2001年2月1日 (01.02.2001) JP
特願2001-30955 2001年2月7日 (07.02.2001) JP
特願2001-278418 2001年9月13日 (13.09.2001) JP
特願2001-342172 2001年11月7日 (07.11.2001) JP
特願2001-343780 2001年11月8日 (08.11.2001) JP
特願2001-343931 2001年11月8日 (08.11.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府 大阪市 北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka (JP).

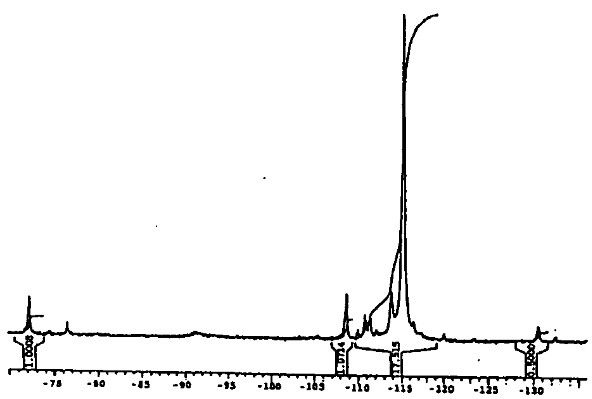
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 池田 正紀 (IKEDA,Masanori) [JP/JP]; 〒417-0801 静岡県 富士市 大渕356-91 Shizuoka (JP). 星 信人 (HOSHI,Nobuto) [JP/JP]; 〒416-0939 静岡県 富士市川成島88-3 レジデンス富士A-403 Shizuoka (JP). 植松 信之 (UEMATSU,Nobuyuki) [JP/JP]; 〒416-0939 静岡県 富士市 川成島100 西アパート823 Shizuoka (JP). 古賀 健裕 (KOGA,Takehiro) [JP/JP]; 〒416-0939 静岡県 富士市 川成島100 西アパート1036 Shizuoka (JP).

[続葉有]

(54) Title: PERFLUOROVINYL ETHER MONOMER HAVING SULFONAMIDE GROUP

(54) 発明の名称: スルホンアミド基を有するパーフルオロビニルエーテルモノマー

$$CF_2{=}CF{-}(OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}F)_mO(CF_2)_nSO_2NR^1R^2 \qquad (1)$$



化学シフト (ppm)
CHEMICAL SHIFT (ppm)

(57) Abstract: A perfluorovinyl ether monomer represented by the following formula (1) (1) (wherein m is an integer of 0 to 5; n is an integer of 1 to 5; and R^1 and R^2 each independently represents hydrogen, a C_{1-10} (un)substituted hydrocarbon group, or a substituted silyl group, provided that when R^1 and R^2 each independently represents the hydrocarbon or substituted silyl group, then R^1 and R^2 may be bonded to each other to form a ring); a process for producing the monomer; a fluoropolymer obtained from the monomer and a process for producing the polymer; a polymer film obtained from the polymer; a modified polymer film or crosslinked polymer film obtained from the polymer film; and a solid polymer electrolyte film obtained from the modified polymer film or crosslinked polymer film.

[続葉有]

WO 02/062749 A1

(74) 代理人: 渡邊 潤三 (WATANABE,Junzo); 〒107-0052 東京都 港区 赤坂１丁目３番５号 赤坂アビタシオンビル３階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

下記式（１）：

$$CF_2=CF-(OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}})_mO(CF_2)_nSO_2NR^1R^2 \qquad (1)$$

（式中、ｍは０～５の整数であり；ｎは１～５の整数であり；Ｒ^{1}およびＲ^{2}は、各々独立に、水素原子；炭素数１～１０の無置換または置換炭化水素基；或いは置換シリル基であり、但し、Ｒ^{1}およびＲ^{2}が、各々独立に、該炭化水素基または該置換シリル基であるときは、Ｒ^{1}およびＲ^{2}が互いに結合して環を形成していてもよい。）で表されるパーフルオロビニルエーテルモノマーが開示される。また、該モノマーの製造方法、該モノマーを用いて得られるフッ素化重合体およびその製造方法、該重合体を用いて得られる重合体膜、該重合体膜を用いて得られる変性重合体膜または架橋重合体膜、並びに該変性重合体膜または架橋重合体膜を用いて得られる高分子固体電解質膜が開示される。

明　細　書

スルホンアミド基を有するパーフルオロビニルエーテルモノマー

技術分野

本発明は、パーフルオロビニルエーテルモノマーに関する。より詳細には、本発明は、下記式（１）：

$$CF_2{=}CF{-}(OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}F)_mO(CF_2)_nSO_2NR^1R^2 \qquad (1)$$

（式中、ｍは０～５の整数であり；ｎは１～５の整数であり；R^1およびR^2は、各々独立に、水素原子；無置換、または、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基、酸アミド基、スルホニル基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも１種の置換基により置換され、合計１５個以下の炭素原子を有する、炭素数１～１０の炭化水素基：或いは少なくとも１個の炭素数１～１０の炭化水素基を置換基として含み、合計１０個以下の炭素原子を有する置換シリル基であり、但し、R^1およびR^2が、各々独立に、該炭素数１～１０の無置換または置換炭化水素基、或いは該置換シリル基であるときは、R^1およびR^2が互い

に結合して2価の基となり、R^1およびR^2と結合している窒素原子と共に、飽和または不飽和含窒素複素環を形成していてもよい。）

で表わされるパーフルオロビニルエーテルモノマーに関する。本発明のパーフルオロビニルエーテルモノマーを用いると、優れた特性を有するフッ素化重合体を製造することができる。このフッ素化重合体は種々の用途、例えば、高分子固体電解質の原料として特に好ましく用いることができる。本発明のパーフルオロビニルエーテルモノマーを原料として用いて得られる高分子固体電解質は、耐久性に優れている上、優れた耐熱性および高いプロトン伝導率を示すので、燃料電池用の電解質として特に好ましく用いることができる。

また本発明は、上記パーフルオロビニルエーテルモノマーの製造方法、上記パーフルオロビニルエーテルモノマーを用いて得られるフッ素化重合体およびその製造方法、上記重合体を用いて得られる重合体膜、上記重合体膜を用いて得られる変性または架橋重合体膜、並びに上記変性または架橋重合体膜を用いて得られる高分子固体電解質膜に関する。

従来技術

フッ素樹脂は種々の用途に用いられているが、近年、燃料電池の材料としての用途が注目されている。

燃料電池の実用化に向けての研究は近年特に盛んになって

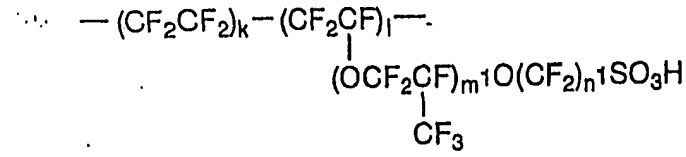
いるが、中でも、電解質として高分子固体電解質膜を用いる燃料電池は、小型軽量化が可能であり、かつ比較的低温でも高い出力密度が得られることから注目されており、特に自動車に関連した用途に向けての開発が進められている。

このような高分子固体電解質膜の材料として用いられる高分子には、優れたプロトン伝導度、適度な保水性、水素や酸素等に対する高いガスバリア性などが要求される。このような要件を満たす材料として、スルホン酸基やホスホン酸基を主鎖または側鎖の末端に有する高分子が種々検討され、多くの材料が提案されている（O. Savadogo, Journal of New Materials for Electrochemical Systems I, 47-66（1998）（カナダ）などを参照）。

しかし、実際の燃料電池の運転時には、高分子固体電解質膜の近傍にある電極において、高い酸化力を有する活性酸素種が発生するので、高分子固体電解質膜は過酷な酸化性条件下に置かれることになる。従って、長期に亙って燃料電池を安定に運転するためには、高分子固体電解質膜の材料として、酸化性条件下での耐久性に優れた材料を用いることが必要である。

現在までに高分子固体電解質膜の材料として提案されている材料の多くは炭化水素系材料である。しかし、炭化水素系材料は上記のような酸化性条件下での耐久性が不充分である

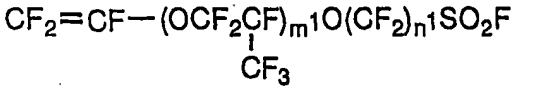
ため、炭化水素系材料を高分子固体電解質膜の材料として用いる燃料電池は、運転の初期においては優れた特性を示すものが多いが、長期の運転に関しては不安を指摘される例が多い。このため現在、燃料電池の実用化に向けての検討においては、高分子固体電解質膜の材料としてフッ素樹脂が主に採用されている。中でも、下記式（Ｉ）：



（Ｉ）

（式中、m^1、n^1は正の整数である。）

で表されるパーフルオロポリマーが広く用いられている。このポリマー（Ｉ）は、下記式（ＩＩ）：



（ＩＩ）

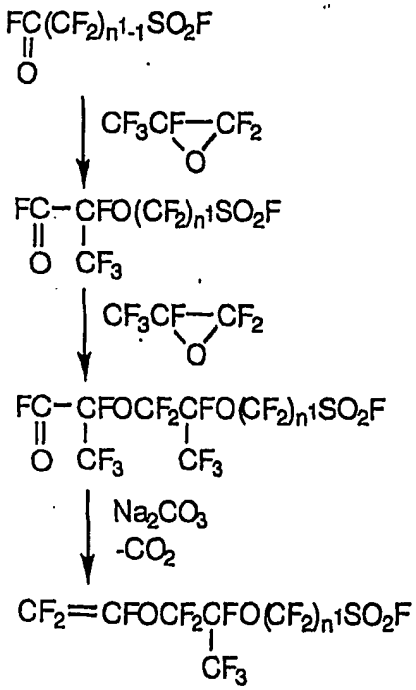
（式中、m^1、n^1は正の整数である。）

で表されるパーフルオロビニルエーテルモノマーと、テトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）との共重合体を加水分解反応に付すことによって得られる。この加水分解反応は、上記共重合体をＮａＯＨやＫＯＨ等のアルカリ性物質により処理することにより、上記共重合体の側鎖末端の－SO_2F基を－SO_3Na基、－SO_3K基等に変換した後、塩酸などの酸により処理して遊離スルホン酸基（－SO_3H）に変換すると

いう方法によって行われる。

上記ポリマー（Ｉ）を原料として高分子固体電解質膜を製造する場合には、通常、上記共重合体を溶融成型などにより製膜し、得られた膜を上記加水分解反応に付すという方法が用いられている。

上記ポリマー（Ｉ）のうち、$m^1=1$、$n^1=2\sim3$であるポリマーが特に広く用いられている。このポリマーは、上記モノマー（ＩＩ）のうち$m^1=1$、$n^1=2\sim3$であるものを原料として製造される。このようなモノマーは、下記スキームに示す方法で製造されている。



即ち、フルオロスルホニル基を有するアシルフルオリドを２分子のヘキサフルオロプロピレンオキシドと反応させ、得

られた中間体を炭酸ナトリウムで処理すると、フルオロホルミル基１個とフッ素原子１個が脱離してパーフルオロビニル基が形成され、目的のパーフルオロビニルエーテルモノマーが得られる（この反応のように、カルボキシル基またはそれに類する基１個と、他の１個の脱離基を脱離させ、炭素－炭素二重結合を生成させることを、以降「脱炭酸－ビニル化」と称する）。

上記ポリマー（Ｉ）においては、m^1は小さい方が好ましい。そのようなポリマーを製膜して得られる重合体膜は、イオン交換基として機能するスルホン酸基の密度を高くしても、充分に高い強度を有する。このため、上記のようなポリマーは、イオン伝導度が高く、機械的強度に優れた高分子固体電解質膜の製造に適する。

このことから、上記ポリマー（Ｉ）においては$m^1 = 0$であることが特に好ましいと考えられる。このようなポリマーは、下記式（ＩＩＩ）：

$$CF_2=CFO(CF_2)_nSO_2F \qquad (III)$$

（式中、ｎは２または３である。）

で表わされるパーフルオロビニルエーテルモノマーをＴＦＥと共重合することにより製造できる。

上記の方法によれば、上記モノマー（ＩＩＩ）は下記式（ＩＶ）：

$$CF_3CF(COF)O(CF_2)_nSO_2F \qquad (IV)$$

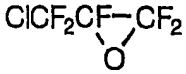
（式中、ｎは２または３である。）

で表わされる化合物を脱炭酸－ビニル化することにより得られると類推される。しかし実際には、上記化合物（ＩＶ）を炭酸ナトリウムで処理すると、副反応である環化反応が進行し、５員環または６員環を有する副生物が多量に生成するため、目的のモノマー（ＩＩＩ）の収率は極めて低いことが知られている。実際、ｎ＝３の場合、環化反応のためモノマー（ＩＩＩ）の収率は高々５０％程度であり、ｎ＝２の場合に至っては、実質的に環化反応のみが進行してしまい、モノマー（ＩＩＩ）はほとんど得られない。

この環化反応を抑制し、モノマー（ＩＩＩ）の収率を向上する方法はこれまでにも種々提案されている。例えば、日本国特開昭５７－２８０２４号明細書には、下記式：

$$FCOCF_2SO_2F$$

で表わされるアシルフルオリドを下記式（Ｖ）：



（Ｖ）

で表わされるエポキシドと反応させて、下記式：

$$ClCF_2CF(COF)OCF_2CF_2SO_2F$$

で表わされる化合物を得、これを脱炭酸－ビニル化することにより上記モノマー（ＩＩＩ）（ｎ＝２）を得る方法が開示されている。しかしこの方法は、上記エポキシド（Ｖ）の製

造方法が繁雑であるという欠点を有している。

国際出願公開公報第ＷＯ９８／４３９５２号明細書には、上記化合物（ＩＶ）（ｎ＝２）をＮａＯＨと反応させて下記式：

$$CF_3CF(CO_2Na)OCF_2CF_2SO_3Na$$

で表わされる化合物に変換し、これを加熱処理して脱炭酸－ビニル化することにより、下記式（ＶＩ）：

$$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_3Na \quad (VI)$$

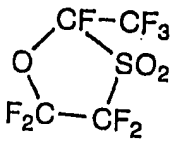
で表わされるスルホン酸塩を製造する方法が記載されている。しかし、スルホン酸塩（ＶＩ）は蒸留による精製ができないので、高純度のスルホン酸塩（ＶＩ）を工業的規模で得ることが困難である。この文献ではスルホン酸塩（ＶＩ）の精製を溶媒による洗浄のみにより行っているが、この精製方法ではスルホン酸塩（ＶＩ）を十分精製することができない。

またこの文献には、上記スルホン酸塩（ＶＩ）自体をＴＦＥと共重合させて共重合体を得る方法が開示されているが、この方法によって得られる塩型のスルホン酸基を有する共重合体や、それを酸で処理して得られる遊離スルホン酸基を有する共重合体は、溶融流動性や熱安定性に乏しく、製膜が困難であるという欠点を有している。

またこの文献は、上記スルホン酸塩（ＶＩ）は既知の方法により上記モノマー（ＩＩＩ）（ｎ＝２）に変換することができることを開示しているが、この方法はプロセスが繁雑な

上、各工程の収率も低く、モノマー（ＩＩＩ）の精製も困難であるので実用的ではない。

また日本国特公昭４７－２０８３号明細書には、上記化合物（ＩＶ）（ｎ＝２）を炭酸ナトリウムで処理することにより上記環化反応を選択的に行ない、下記式：



で表わされる環化反応生成物を得、これをＮａＯＣＨ$_3$と反応させて上記スルホン酸塩（ＶＩ）を得る方法が記載されているが、この方法は上記国際出願公開公報第ＷＯ９８／４３９５２号明細書の方法と同様の問題を有する。

以上から明らかなように、有用なモノマーである上記モノマー（ＩＩＩ）を効率よく製造する方法は従来知られておらず、このためｍ^1＝０である上記ポリマー（Ｉ）の実用的な製造方法はこれまで知られていなかった。その結果、燃料電池の性能を十分に高めることができなかった。

ところで、燃料電池の運転はより高温で行うことが好ましいとされている。これは、原理的に発電効率が向上することや、排出される高温の排気ガスから熱を回収し、暖房などに利用できること等による。このため、電解質として用いる高分子固体電解質膜の材料は、高温において優れた特性を示すことが求められる。

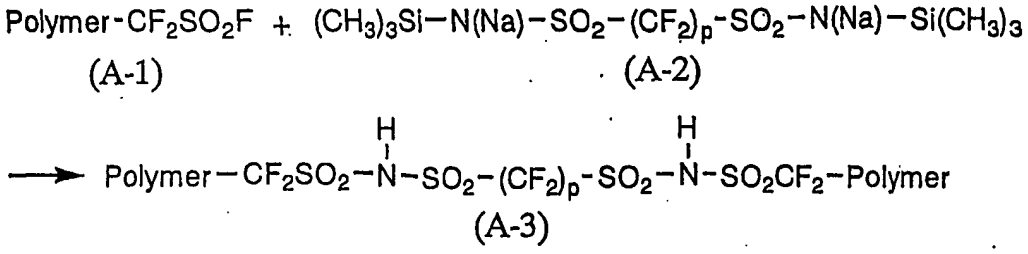
しかし、従来燃料電池の高分子固体電解質膜の材料として用いられていたポリマーは、高温での特性、特に機械的強度が不充分であった。例えば、k／l＝3～10、m^1＝1およびn^1＝2である上記ポリマー（I）を原料として用いた高分子固体電解質膜は、高温での機械的強度が不充分である。従って、そのような高分子固体電解質膜を用いた燃料電池を高温、例えば100℃以上の温度で運転することは困難である。このため現在、高分子固体電解質膜の材料の高温における特性、即ち耐熱性の改善が望まれている。

ポリマーの耐熱性を向上させる手段として有効なものの一つとして、架橋構造を導入し、架橋重合体とすることを挙げることができる。上記ポリマー（I）のような、スルホン酸基を有するポリマーの膜に対応する架橋重合体膜の例としては、ビススルホニルイミド結合（$-SO_2NHSO_2-$）により架橋された架橋重合体膜を挙げることができる。このような架橋重合体膜を得る方法に関しては、これまでに種々の提案がなされている。

日本国特開2000－188013号および2001－319521号明細書、並びに日本国特表2001－522401号明細書には、側鎖末端に$-SO_2F$基を有する重合体の膜を架橋剤と反応させることによりビススルホニルイミド結合を導入し、架橋重合体膜を得る方法が開示されている。

上記日本国特開2000－188013号明細書および日

本国特表２００１－５２２４０１号明細書は、側鎖末端に－SO_2F基を有するポリマーの膜を架橋剤で処理することにより、架橋重合体膜を得る方法を開示している。この方法では、下記式（ＶＩＩ）に示すように、二官能性架橋剤（Ａ－２）の２つの$(CH_3)_3SiN(Na)$基を、ポリマー（Ａ－１）の側鎖末端にある－SO_2F基と反応させることにより、２個のビススルホニルイミド結合を形成し、架橋重合体（Ａ－３）が得られる。



（ＶＩＩ）

この方法は、－SO_2F基の反応性を利用して架橋構造を導入する方法である。しかし、この方法を工業的規模で実施する場合、二官能性架橋剤（Ａ－２）の原料である、下記式（ＶＩＩＩ）：

$$FSO_2-(CF_2)_p-SO_2F \quad (VIII)$$

で表わされる化合物を、工業的規模で入手することが困難であるという問題がある。

また、二官能性架橋剤（Ａ－２）はイオン結合を有する高極性物質である。これに対し、ポリマー（Ａ－１）のような

パーフルオロポリマーは低極性物質であり、極性の低いフッ素含有溶媒以外にはほとんど溶解、膨潤しない。即ち、ポリマー（Ａ－１）に対する架橋剤（Ａ－２）の親和性が低い。このため、架橋剤（Ａ－２）をポリマー（Ａ－１）中に短時間で均一に浸透させ、効率的に架橋構造を導入することは困難である。

また、上記日本国特開２０００－１８８０１３号および２００１－３１９５２１号明細書、並びに日本国特表２００１－５２２４０１号明細書は、側鎖末端に－ＳＯ$_2$Ｆ基を有するポリマーに架橋構造を導入するための架橋剤としてＮａＮ（ＳｉＭｅ$_3$）$_2$やＬｉＮ（ＳｉＭｅ$_3$）$_2$などを用いることを開示している。しかし、これらの架橋剤も上記架橋剤（Ａ－２）と同様パーフルオロポリマーなどの低極性ポリマーに対する親和性が低く、その中に短時間で浸透させることは困難である。その結果、架橋反応がポリマー表面およびその近傍のみで起こってしまい、均一な架橋重合体を得ることができない。実際、上記日本国特開２００１－３１９５２１号明細書には、架橋反応が起こりやすいのはポリマーの表面およびその近傍のみであることを示すデータが記載されている。

また、上記日本国特表２００１－５２２４０１号明細書は、上記のようなイオン性架橋剤を、側鎖末端に－ＳＯ$_2$Ｆ基を有するポリマーと混練し、得られた組成物を製膜する方法を開示している。しかしこの方法では、低極性のポリマー全体

に高極性のイオン性架橋剤を均一に分散させることが困難である。その上この方法では、高温で混練を行う際に架橋反応が進行し、架橋重合体が生成してしまう。一般に架橋重合体を製膜することは困難であるため、実際には、この方法を実施することは困難である。

上記日本国特開２０００－１８８０１３号明細書は、－SO_2F基を有するパーフルオロポリマーと、ＮＨ基を含むスルホンアミド基を有するパーフルオロポリマー（このポリマーは、前者のパーフルオロポリマーをアンモニアまたは１級アミンと反応させることによって得られる）を直接反応させることにより、架橋重合体を得る方法を開示している。しかし、本発明者らが検討した結果、この反応を効果的に行うことは、実際には極めて困難であることが判明した。その理由は明らかではないが、両ポリマー間の相溶性が乏しいことが主たる原因と推定される。

また上記日本国特開２００１－３１９５２１号明細書は、アンモニアを架橋剤として用いる方法を開示している。しかし、本発明者らが検討した結果、アンモニアは反応性が低いため、この方法においてはアンモニアを過剰に用いる必要がある。このため、形成されるビススルホニルイミド結合の量（架橋密度）を制御することが極めて難しい。

またこの方法を実施する際、反応系内に水が混入すると、その水が優先的に－SO_2F基と反応してスルホン酸基（ア

ンモニウム塩型）が生成し、ビススルホニルイミド結合の形成は抑制されてしまう。即ち、極微量の水が反応系内に混入しただけで、ビススルホニルイミド結合よりもスルホン酸基が生成しやすくなり、架橋構造を効果的に導入することができなくなってしまうという問題がある。

国際出願公開公報第ＷＯ０１／２７１６７号明細書は、側鎖末端に－ＳＯ$_2$Ｆ基を有する重合体の膜中の－ＳＯ$_2$Ｆ基を全てアミド化してスルホンアミド基とし、このスルホンアミド基を上記化合物（ＶＩＩＩ）と反応させることにより、架橋重合体膜を得る方法を開示している。

しかし、ポリマーに架橋構造を導入すると、一般にポリマー鎖の運動が抑制される。このため、工業的に有利な条件下では、この文献に記載された方法でスルホンアミド基を全て化合物（ＶＩＩＩ）と反応させることは困難であり、この方法で得られる架橋重合体は実際には未反応のスルホンアミド基が残存していると考えられる。後述するように、スルホンアミド基を有するポリマーはプロトン伝導度が低いため、この方法で得られる架橋重合体は高分子固体電解質の原料として適当でない。

スルホンアミド基の反応率を上げるため、大過剰の上記化合物（ＶＩＩＩ）を用いても、化合物（ＶＩＩＩ）の一方の－ＳＯ$_2$Ｆ基のみが反応する確率が高くなるだけで、効果的に架橋構造を導入することはできない。

また上記したように、化合物（ＶＩＩＩ）そのものを工業規模で入手することは困難である。

上記４件の文献、即ち、上記日本国特開２０００－１８８０１３号および２００１－３１９５２１号明細書、日本国特表２００１－５２２４０１号明細書、並びに国際出願公開公報第ＷＯ０１／２７１６７号明細書は、いずれも固体であるポリマー膜を架橋剤と反応させる方法を開示するものである。しかし、一般にこのような不均一系で反応を行う方法では、架橋剤のポリマー中への拡散速度が遅いため、架橋処理を高速で行うことができず、架橋重合体膜の生産性を高めることが困難である。

また、ポリマーの表面と内部とでは反応場としての環境が著しく異なっており、通常反応は表面でのみ起りやすいため、ポリマーの表面付近のみに架橋構造が導入され、ポリマー内部には導入されにくい。このため、上記のような方法では、均質な、高品質の架橋重合体を得ることが困難である。

SO_2F基を有するパーフルオロポリマーのような低極性ポリマーを、上記の架橋剤のような高極性の試薬と反応させる場合、ポリマー全体で均一に反応を行うことは特に困難となる。この場合、ポリマー中の最初に反応した部位の周辺でのみ反応が進行しやすくなる傾向が認められる場合がある。これは以下のような理由によると考えられる。

ポリマーと試薬の反応により、未反応ポリマーよりも極性

の高い生成物が生じる場合、この生成物の試薬との親和性は、未反応ポリマーと試薬との親和性よりも高い。この結果、この生成物が最初に生じた部位の周辺に未反応の試薬が集中し、この部位での反応が促進される。

いずれにしても、固体であるポリマー膜を架橋剤と反応させる上記のような方法では、均質な、高品質の架橋重合体膜を得ることは困難である。

日本国特開昭５０－９２３３９号明細書には、ハロスルホニル基を有するポリマーをジアミンまたはポリアミンと反応させ、スルホンアミド基を形成させることによって架橋構造を導入する方法が開示されている。

日本国特開昭５４－４３１９２号明細書には、不飽和炭化水素基が結合している窒素原子を含むスルホンアミド基を有するポリマーを、ビニル化合物の存在下に重合反応に付すことにより、架橋構造を導入する方法が開示されている。

しかし、これらの方法は燃料電池用の高分子固体電解質膜の原料として用いられる架橋ポリマーの製造を意図したものではないので、得られる架橋ポリマーには炭化水素基が導入される。この炭化水素基は活性酸素によって酸化分解されてしまうため、この架橋ポリマーの酸化性条件下での耐久性は不充分である。従って、この架橋ポリマーを原料とする高分子固体電解質膜を用いた燃料電池を長期に亘り安定に運転することは困難である。

米国特許第３７８４３９９号明細書は、側鎖として－ＳＯ$_2$Ｆ基を有するフッ素原子含有ポリマーの膜の表面をアンモニアガスで処理することにより、膜表面の－ＳＯ$_2$Ｆ基のみを－ＳＯ$_2$ＮＨ$_2$基に変換した膜が、食塩電解の用途に好適に使用し得る事を開示している。

しかしながら、この方法で得られる重合体膜は、－ＳＯ$_2$Ｆ基と－ＳＯ$_2$ＮＨ$_2$基の両者が膜全体に均一に分布した構造ではなく、－ＳＯ$_2$Ｆ基を有するポリマーの層と、－ＳＯ$_2$ＮＨ$_2$を有するポリマーの層を含む複層構造を有している。従って、この重合体膜においては、近接した－ＳＯ$_2$Ｆ基と－ＳＯ$_2$ＮＨ$_2$基の間での相互作用を利用して、膜全体を均一に変性させることはできない。

また、－ＳＯ$_2$ＮＨ$_2$基は弱酸性の基であるが、本発明者らが検討したところ、この基をイオン交換基として有する重合体膜のプロトン伝導度は、遊離スルホン酸基をイオン交換基として有する重合体膜のプロトン伝導度の高々１／２５程度である。従って、上記の－ＳＯ$_2$ＮＨ$_2$基を有するポリマーの層は、実際には電気抵抗性の層として機能する。この結果、上記の重合体膜はプロトン伝導度が低く、高分子固体電解質膜としての用途には適していない。

上記のような－ＳＯ$_2$ＮＨ$_2$基を有するポリマーは、スルホンアミド基を有するモノマーを重合させることにより得ることができると考えられる。そのような、スルホンアミド基

を有するモノマーに言及している文献は以前にもあるが、実際にそのようなモノマーを製造した旨の記載を含むものはなかった。

例えば、日本国特開昭５７－２８１１９号明細書には、酸性基を有するフッ素化ポリマーの原料として、種々のパーフルオロビニルエーテルモノマーの構造式が開示されている。この構造式にはスルホンアミド基を有するパーフルオロビニルエーテルモノマーなど、極めて広範な化合物が含まれている。しかしこの文献には、それらのモノマー、特にスルホンアミド基を有するモノマーの構造、製造方法および特性に関する具体的な記載はない。またこの文献には、スルホンアミド基を有するモノマーを用いて得られるフッ素化ポリマーや、そのフッ素化ポリマーの耐熱性を向上させることについての記載もない。

また、米国特許第３２８２８７５号明細書には、下記式

$$CF_2=CF-(OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}F)_qOCF_2CF_2SO_2M \qquad (IX)$$

（式中、

ｑは１～３の整数であり、

ＭはＦ、ＯＨ、アミノ基、ＯＮａ基等を表わす。）

で表されるパーフルオロビニルエーテルモノマーと、それを用いて得られる共重合体が開示されている。

またこの文献は、置換基Mとしてフッ素原子を有するモノマー（ＩＸ）を用いて製造した共重合体をアンモニアで処理することにより、$-SO_2NH_2$基を有する共重合体を製造する方法を開示している。しかし、置換基Mとしてアミノ基を有するモノマー（ＩＸ）の具体例およびその合成法については記載されていない。

この文献の実施例では、置換基Mとして水酸基やＯＮａ基等を有するモノマー（ＩＸ）が、いずれも置換基Mとしてフッ素原子を有するモノマー（ＩＸ）から合成されている。そこで本発明者らは、この方法と同様に、置換基Mとしてフッ素原子を有するモノマー（ＩＸ）をアンモニアやジエチルアミンを反応させ、置換基Mとしてアミノ基やジエチルアミノ基を有するモノマー（ＩＸ）の合成を試みたが、複雑な混合物が得られるのみで、目的物を得ることはできなかった。得られた反応混合物の分析結果より、これはアンモニアやジエチルアミンがモノマー（ＩＸ）のパーフルオロビニル基と反応したためと推定される。

以上から明らかなように、本発明のパーフルオロビニルエーテルモノマー（１）のような、スルホンアミド基を含むパーフルオロビニルエーテルを効率よく製造する方法は、これまで全く知られていなかった。

以上から明らかなように、高い耐熱性と高いプロトン伝導度を有し、燃料電池用高分子固体電解質膜の原料として好適

に用いることのできるフッ素樹脂は、これまで得られていなかった。

発明の概要

このような状況下において、本発明者らは、高い耐熱性と高いプロトン伝導度を有し、燃料電池用高分子固体電解質膜の原料として好適に用いることのできるフッ素樹脂およびその原料となるモノマーを開発すべく鋭意研究を行った。その結果意外にも、本発明者らは、スルホンアミド基を含む特定の新規な構造を有するパーフルオロビニルエーテルモノマーの製造に初めて成功すると共に、このモノマーを用いると、高い耐熱性と高いプロトン伝導度を有するフッ素化重合体が得られ、またこのフッ素化重合体を適当な処理に付すことにより、高い耐熱性を有する高分子固体電解質を得ることができることを見出した。以上の知見に基づき、本発明を完成した。

従って、本発明の１つの目的は、特定の新規な構造を有し、燃料電池用高分子固体電解質膜の原料として好適に用いることのできるフッ素樹脂の原料となるパーフルオロビニルエーテルモノマーを提供することにある。

本発明の他の１つの目的は、上記パーフルオロビニルエーテルモノマーの製造方法を提供することにある。

本発明の他の１つの目的は、上記パーフルオロビニルエー

テルモノマーを用いて得られるフッ素化重合体を提供することにある。

本発明の他の１つの目的は、上記フッ素化重合体の製造方法を提供することにある。

本発明の他の１つの目的は、上記フッ素化重合体を用いて得られる重合体膜を提供することにある。

本発明の他の１つの目的は、上記フッ素化重合体を用いて得られる高分子固体電解質膜を提供することにある。

本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴ならびに諸利益は、添付の図面を参照しながら行う以下の詳細な説明及び請求の範囲の記載から明らかになる。

図面の簡単な説明

図１は、実施例２で合成した２元共重合体の^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルである。

図２は、実施例１６で合成した変性処理前の３元共重合体の^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルである。

発明の詳細な説明

本発明によれば、下記式（１）で表されるパーフルオロビニルエーテルモノマー。

$$CF_2=CF-(OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}})_mO(CF_2)_nSO_2NR^1R^2 \qquad (1)$$

(式中、

mは０～５の整数であり；

nは１～５の整数であり；

R^1およびR^2は、各々独立に、水素原子；無置換、または、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基、酸アミド基、スルホニル基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも１種の置換基により置換され、合計１５個以下の炭素原子を有する、炭素数１～１０の炭化水素基：或いは少なくとも１個の炭素数１～１０の炭化水素基を置換基として含み、合計１０個以下の炭素原子を有する置換シリル基であり、但し、R^1およびR^2が、各々独立に、該炭素数１～１０の無置換または置換炭化水素基、或いは該置換シリル基であるときは、R^1およびR^2が互いに結合して２価の基となり、R^1およびR^2と結合している窒素原子と共に、飽和または不飽和含窒素複素環を形成していてもよい。)

が提供される。

次に、本発明の理解を容易にするために、まず本発明の基本的諸特徴及び好ましい態様を列挙する。

1．下記式（1）で表されるパーフルオロビニルエーテルモノマー。

$$CF_2=CF-(OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}})_mO(CF_2)_nSO_2NR^1R^2 \qquad (1)$$

（式中、

mは0～5の整数であり；

nは1～5の整数であり；

R^1およびR^2は、各々独立に、水素原子；無置換、または、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基、酸アミド基、スルホニル基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基により置換され、合計15個以下の炭素原子を有する、炭素数1～10の炭化水素基：或いは少なくとも1個の炭素数1～10の炭化水素基を置換基として含み、合計10個以下の炭素原子を有する置換シリル基であり、但し、R^1およびR^2が、各々独立に、該炭素数1～10の無置換または置換炭化水素基、或いは該置換シリル基であるときは、R^1およびR^2が互いに結合して2価の基となり、R^1およびR^2と結合している窒素原子と共に、飽和または不飽和含窒素複素環を形成していてもよい。）

2．式（1）中のR^1が水素原子、該炭素数1～10の無置換または置換炭化水素基、或いは該置換シリル基であり、式（1）中のR^2が水素原子または該置換シリル基であることを特徴とする、前項1に記載のモノマー。

3．式（1）中のR^1およびR^2の少なくとも一方が該置換シリル基であることを特徴とする、前項1に記載のモノマー。

4．式（1）中のR^1およびR^2の少なくとも一方が水素原子であることを特徴とする、前項1に記載のモノマー。

5．式（1）中のR^1およびR^2がいずれも水素原子であることを特徴とする、前項1に記載のモノマー。

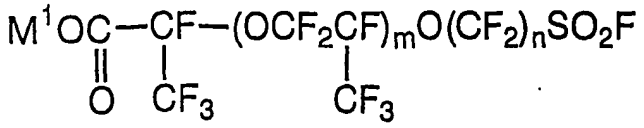
6．前項1に記載のモノマーを製造する方法であって、

（i）下記式（2）：

$$FC(=O)-CF(CF_3)-(OCF_2CF(CF_3))_mO(CF_2)_nSO_2F \quad (2)$$

（式中、mおよびnは上記式（1）において定義した通りである。）

で表されるアシルフルオリドを、下記式（3）：



（３）

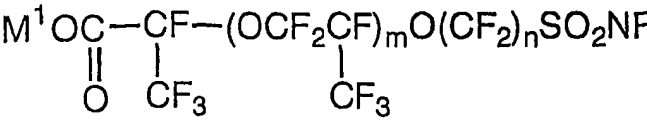
（式中、

mおよびnは上記式（１）において定義した通りであり；

M^1はアルカリ金属、アルカリ土類金属、４級アンモニウム基または４級ホスホニウム基である。）

で表されるカルボン酸塩に変換し；

（ｉｉ）該カルボン酸塩（３）のフルオロスルホニル基のアミド化反応、次いで場合によりアルカリ性化合物処理を行うことにより、下記式（４）：



（４）

（式中、

mおよびnは上記式（１）において定義した通りであり；

M^1は上記式（３）において定義した通りであり；

R^3およびR^4は、各々独立に、水素原子；無置換、または、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基、酸アミド

基、スルホニル基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも１種の置換基により置換され、合計１５個以下の炭素原子を有する、炭素数１～１０の炭化水素基；少なくとも１個の炭素数１～１０の炭化水素基を置換基として含み、合計１０個以下の炭素原子を有する置換シリル基；アルカリ金属；アルカリ土類金属；アンモニウム基；或いはホスホニウム基であり、但し、R^3およびR^4が、各々独立に、該炭素数１～１０の無置換または置換炭化水素基、或いは該置換シリル基であるときは、R^3およびR^4が互いに結合して２価の基となり、R^3およびR^4と結合している窒素原子と共に、飽和または不飽和含窒素複素環を形成していてもよく、またR^3およびR^4が同時に水素原子であることはない。）

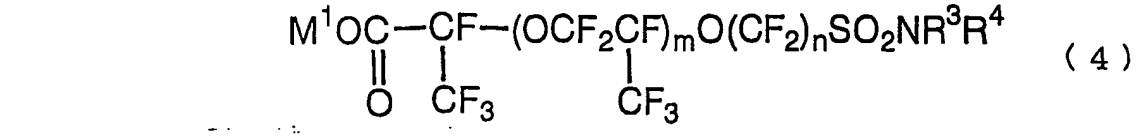
で表されるスルホンアミドを得；

（ｉｉｉ）該スルホンアミド（４）を脱炭酸－ビニル化、次いで場合によりプロトン性化合物で処理する

ことを含む方法。

７．式（１）、（２）、（３）および（４）中のｍがいずれも０であることを特徴とする、前項６に記載の方法。

8．下記式（４）で表されるスルホンアミド。



（４）

（式中、

mは０～５の整数であり；

nは１～５の整数であり；

M^1はアルカリ金属、アルカリ土類金属、４級アンモニウム基または４級ホスホニウム基であり；

R^3およびR^4は、各々独立に、水素原子；無置換、または、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基、酸アミド基、スルホニル基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも１種の置換基により置換され、合計１５個以下の炭素原子を有する、炭素数１～１０の炭化水素基；少なくとも１個の炭素数１～１０の炭化水素基を置換基として含み、合計１０個以下の炭素原子を有する置換シリル基；アルカリ金属；アルカリ土類金属；アンモニウム基；或いはホスホニウム基であり、但し、R^3およびR^4が、各々独立に、該炭素数１～１０の無置換または置換炭化水素基、或いは該置換シリル基であるときは、R^3およびR^4が互いに結合して２価の基となり、R^3お

よびR⁴と結合している窒素原子と共に、飽和または不飽和含窒素複素環を形成していてもよく、またR³およびR⁴が同時に水素原子であることはない。)

9．式（4）中のmが0であることを特徴とする、前項8に記載のスルホンアミド。

10．式（1）中のR¹およびR²がいずれも水素原子であるか、または式（1）中のR¹およびR²が、各々独立に、水素原子；無置換、または、2個の炭化水素基を置換基として含むN，N－二置換アミノ基、アルコキシ基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基により置換され、合計15個以下の炭素原子を有する、炭素数1～10の炭化水素基；または該置換シリル基であり、但し、R¹およびR²のうち少なくとも1つは、炭素数3～10の2級または3級のアルキル基、または該置換シリル基である、前項1に記載のモノマーを製造する方法であって、

下記式（5）：

$$CF_2=CF-(OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}})_mO(CF_2)_nSO_2F \qquad (5)$$

（式中、mおよびnは上記式（1）において定義した

通りである。）

で表されるスルホニルフルオリドをアミド化、次いで場合により、プロトン性化合物で処理することを含み、

該アミド化を、該スルホニルフルオリド（５）を下記式（６）：

$$M^2NR^5R^6 \qquad (6)$$

（式中、

M^2は水素原子、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり；

R^5およびR^6は、各々独立に、無置換、または、２個の炭化水素基を置換基として含むＮ，Ｎ－二置換アミノ基、アルコキシ基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも１種の置換基により置換され、合計１５個以下の炭素原子を有する、炭素数１～１０の炭化水素基；または、少なくとも１個の炭素数１～１０の炭化水素基を置換基として含み、合計１０個以下の炭素原子を有する置換シリル基であり、但し、R^5およびR^6のうち少なくとも１つは、炭素数３～１０の２級または３級のアルキル基または該置換シリル基であり、

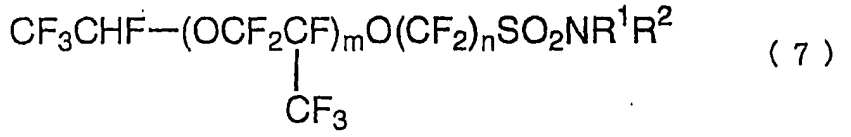
R^5およびR^6が互いに結合して２価の基となり、R^5およびR^6と結合している窒素原子と共に、飽和または不飽和含窒素複素環を形成していてもよ

い。）

で表されるアミンまたは金属アミドと反応させることによって行う

ことを特徴とする方法。

１１．前項１に記載のモノマーの製造方法であって、下記式（７）：



（７）

（式中、ｍ、ｎ、Ｒ^{1}およびＲ^{2}は上記式（１）において定義した通りである。）

で表される化合物を脱フッ化水素、次いで場合によりプロトン性化合物で処理することを含み、

該脱フッ化水素を、該化合物（７）を下記式（８）：

$$M^{3}NR^{x}R^{y} \qquad (8)$$

（式中、

M^{3}はアルカリ金属またはアルカリ土類金属であり；

R^{x}およびR^{y}は、各々独立に、無置換、または、２個の炭化水素基を置換基として含むＮ，Ｎ－二置換アミノ基、アルコキシ基およびエーテル基よりな

る群から選ばれる少なくとも１種の置換基により置換され、合計１５個以下の炭素原子を有する、炭素数１～１０の炭化水素基；または、少なくとも１個の炭素数１～１０の炭化水素基を置換基として含み、合計１０個以下の炭素原子を有する置換シリル基であり、但し、R^xおよびR^yのうち少なくとも１つは、炭素数３～１０の２級または３級のアルキル基または該置換シリル基であり、

R^xおよびR^yが互いに結合して２価の基となり、R^xおよびR^yと結合している窒素原子と共に、飽和または不飽和含窒素複素環を形成していてもよい。）

で表される金属アミドと接触させることによって行うことを特徴とする方法。

１２．下記式（７）で表される化合物。

$$CF_3CHF-(OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}F)_mO(CF_2)_nSO_2NR^1R^2 \qquad (7)$$

（式中、

mは０～５の整数であり；

nは１～５の整数であり；

R^1およびR^2は、各々独立に、水素原子；無置

換、または、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基、酸アミド基、スルホニル基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも１種の置換基により置換され、合計１５個以下の炭素原子を有する、炭素数１～１０の炭化水素基；或いは少なくとも１個の炭素数１～１０の炭化水素基を置換基として含み、合計１０個以下の炭素原子を有する置換シリル基であり、但し、R^1およびR^2が、各々独立に、該炭素数１～１０の無置換または置換炭化水素基、或いは該置換シリル基であるときは、R^1およびR^2が互いに結合して２価の基となり、R^1およびR^2と結合している窒素原子と共に、飽和または不飽和含窒素複素環を形成していてもよい。）

１３．前項１に記載のモノマーの製造方法であって、下記式（９）：

$$CF_2X^1-CFX^2-(OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}})_mO(CF_2)_nSO_2NR^1R^2 \qquad (9)$$

（式中、

m、n、R^1およびR^2は上記式（１）において定義した通りであり；

X^1およびX^2は、各々独立に、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。）

で表される化合物を脱ハロゲン化、次いで場合によりプロトン性化合物で処理する

ことを含む方法。

１４．下記式（９）で表される化合物。

$$CF_2X^1—CFX^2—(OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}})_mO(CF_2)_nSO_2NR^1R^2 \qquad (9)$$

（式中、

mは０～５の整数であり；

nは１～５の整数であり；

R^1およびR^2は、各々独立に、水素原子；無置換、または、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基、酸アミド基、スルホニル基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも１種の置換基により置換され、合計１５個以下の炭素原子を有する、炭素数１～１０の炭化水素基；或いは少なくとも１個の炭素数１～１０の炭化水素基を置換基として含み、合計１０個以下の炭素原子を有する置換シリル基であり、但

し、R^1およびR^2が、各々独立に、該炭素数1～10の無置換または置換炭化水素基、或いは該置換シリル基であるときは、R^1およびR^2が互いに結合して2価の基となり、R^1およびR^2と結合している窒素原子と共に、飽和または不飽和含窒素複素環を形成していてもよく、

X^1およびX^2は、各々独立に、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。）

15．下記式（1）：

$$CF_2=CF-(OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}})_mO(CF_2)_nSO_2NR^1R^2 \qquad (1)$$

（式中、

mは0～5の整数であり；

nは1～5の整数であり；

R^1およびR^2は、各々独立に、水素原子；無置換、または、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基、酸アミド基、スルホニル基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基により置換され、合計15個以下の炭素原子を有する、炭素数1～10の炭化水素基；或いは少なくとも1個の炭素数1

～１０の炭化水素基を置換基として含み、合計１０個以下の炭素原子を有する置換シリル基であり、但し、R^1およびR^2が、各々独立に、該炭素数１～１０の無置換または置換炭化水素基、或いは該置換シリル基であるときは、R^1およびR^2が互いに結合して２価の基となり、R^1およびR^2と結合している窒素原子と共に、飽和または不飽和含窒素複素環を形成していてもよい。）

で表されるパーフルオロビニルエーテルモノマーを単独重合させる、またはオレフィン性不飽和結合を有する少なくとも１種のコモノマーと共重合させる

ことを特徴とする、フッ素化重合体の製造方法。

１６．該モノマー（１）を、テトラフルオロエチレンを包含するコモノマーと共重合させることを特徴とする、前項１５に記載の方法。

１７．前項１５または１６に記載の方法で製造されたフッ素化重合体。

１８．下記式（１０）：

$$CF_2=CFO(CF_2)_pSO_2NR^aR^b \qquad (10)$$

（式中、

pは１～５の整数であり；

R^aおよびR^bは、各々独立に、水素原子；無置換、または、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基、酸アミド基、スルホニル基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも１種の置換基により置換され、合計１５個以下の炭素原子を有する、炭素数１～１０の炭化水素基：或いは少なくとも１個の炭素数１～１０の炭化水素基を置換基として含み、合計１０個以下の炭素原子を有する置換シリル基であり、但し、R^aおよびR^bが、各々独立に、該炭素数１～１０の無置換または置換炭化水素基、或いは該置換シリル基であるときは、R^aおよびR^bが互いに結合して２価の基となり、R^aおよびR^bと結合している窒素原子と共に、飽和または不飽和含窒素複素環を形成していてもよい。）

で表わされる少なくとも１種のモノマーに由来するモノマー単位を包含することを特徴とするフッ素化重合体。

１９．該モノマー（１０）に由来するモノマー単位およびテトラフルオロエチレンに由来するコモノマー単位を包含するフッ素化共重合体であることを特徴とする、前項１８に記載のフッ素化重合体。

２０．フッ素化共重合体の製造方法であって、

（ａ）部分的または完全にフッ素化されたビニル基、および下記式（１１）：

$$-SO_2NR^7R^8 \qquad (11)$$

（式中、

R^7は水素原子；無置換、または、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基、酸アミド基、スルホニル基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも１種の置換基により置換され、合計１５個以下の炭素原子を有する、炭素数１～１０の炭化水素基；或いは少なくとも１個の炭素数１～１０の炭化水素基を置換基として含み、合計１０個以下の炭素原子を有する置換シリル基であり；

R^8は水素原子または該置換シリル基である。）

で表わされる基を有する少なくとも１種のモノマー；

（ｂ）部分的または完全にフッ素化されたビニル基、および下記式（１２）：

$$-SO_2X^3 \qquad (12)$$

（式中、X^3はフッ素原子、塩素原子または$-OR^9$基を表わし、R^9は該炭素数１～１０個の無置換または置換炭化水素基、或いは該置換シリル基であ

る。）

で表わされる基を有する少なくとも１種のモノマー；および場合により

（ｃ）該モノマー（ａ）および（ｂ）以外の、オレフィン性不飽和結合を有する少なくとも１種のモノマー

を共重合させることを含む方法。

２１．該モノマー（ａ）が、下記式（１３）：

$$CF_2=CF-Rf-SO_2NR^7R^8 \qquad (13)$$

（式中、

R^7およびR^8は上記式（１１）において定義した通りであり；

Ｒｆは単結合；下記式（１４）：

$$-C_qX^4_{2q}- \qquad (14)$$

（式中、

ｑは１～２０の整数であり；

X^4は、各々独立に、フッ素原子；または水素原子、塩素原子およびアルコキシ基よりなる群から選ばれる１価の置換基であり、但し、該１価の置換基の数は、X^4の数の３５％以下である。）

で表される炭素数１～２０のフッ素化アルキレン基；または

下記式（１５）：

$$-OC_qX^4{}_{2q}- \qquad (15)$$

（式中、ｑおよびＸ^{4}は上記式（１４）において定義した通りである。）

で表される炭素数１～２０のフッ素化オキシアルキレン基であり、

該炭素数１～２０のフッ素化アルキレン基（１４）または該炭素数１～２０のフッ素化オキシアルキレン基（１５）中の隣接した２個の炭素原子間の単結合のうち少なくとも１本が、酸素原子、カルボニル基、スルホニル基、ビスカルボニルイミド基、ビススルホニルイミド基およびカルボニルスルホニルイミド基よりなる群から選ばれる２価の置換基によって置換されていてもよく、但し、該２価の置換基の数は、該整数ｑの５０％以下である。）

で表されるモノマーであることを特徴とする、前項２０に記載の方法。

２２．該モノマー（ａ）が、下記式（１６）：

$$CF_2{=}CF{-}(OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}})_mO(CF_2)_nSO_2NR^7R^8 \qquad (16)$$

（式中、

mは０～５の整数であり；

nは１～５の整数であり；

R^7およびR^8は上記式（１１）において定義した通りである。）

で表されるモノマーであることを特徴とする、前項２０に記載の方法。

２３．該モノマー（ａ）、（ｂ）および（ｃ）を共重合し、該モノマー（ｃ）がテトラフルオロエチレンを含むことを特徴とする、前項２０～２２のいずれかに記載の方法。

２４．前項２０～２３のいずれかに記載の方法で製造された共重合体。

２５．（Ａ）部分的または完全にフッ素化されたビニル基、および下記式（１１）：

$$-SO_2NR^7R^8 \qquad (11)$$

（式中、

R^7は水素原子；無置換、または、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基、酸アミド基、スルホニル基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも１種の置換基により置換され、合計１５個以下の炭素原子を

有する、炭素数１～１０の炭化水素基；或いは少なくとも１個の炭素数１～１０の炭化水素基を置換基として含み、合計１０個以下の炭素原子を有する置換シリル基であり；

R^8は水素原子または該置換シリル基である。）

で表わされる基を有する少なくとも１種のモノマーに由来するモノマー単位；および

（Ｂ）部分的または完全にフッ素化されたビニル基、および下記式（１２）：

$$-SO_2X^3 \qquad (12)$$

（式中、X^3はフッ素原子、塩素原子または$-OR^9$基を表わし、R^9は該炭素数１～１０の無置換または置換炭化水素基、或いは該置換シリル基である。）

で表わされる基を有する少なくとも１種のモノマーに由来するモノマー単位

よりなるスルホニル基含有モノマー単位を包含することを特徴とするフッ素化共重合体。

２６．該モノマー単位（Ａ）および（Ｂ）、並びにテトラフルオロエチレンに由来するコモノマー単位を包含することを特徴とする、前項２５に記載のフッ素化共重合体。

２７．該モノマー単位（Ａ）の量が、該モノマー単位（Ａ）および（Ｂ）の合計モル量に対し０．００１～５０ｍｏｌ％であることを特徴とする、前項２５または２６に記載の共重合体。

２８．該共重合体の重量（ｇ）を、該モノマー単位（Ａ）および（Ｂ）の合計モル量で除することによって求められる、該スルホニル基含有モノマー単位１ｍｏｌ当たりの該共重合体の重量が４００～１４００ｇ／ｍｏｌであることを特徴とする、前項２５～２７のいずれかに記載の共重合体。

２９．該モノマー単位（Ａ）が、各々下記式（１３）：

$$CF_2=CF-Rf-SO_2NR^7R^8 \qquad (13)$$

（式中、

R^7およびR^8は上記式（１１）において定義した通りであり；

Ｒｆは単結合；下記式（１４）：

$$-C_qX^4_{2q}- \qquad (14)$$

（式中、

ｑは１～２０の整数であり；

X^4は、各々独立に、フッ素原子；または水素原子、塩素原子およびアルコキシ基よりなる群から選ばれる１価の置換基であ

り、但し、該１価の置換基の数は、X^4の数の３５％以下である。）

で表される炭素数１～２０のフッ素化アルキレン基；または

下記式（１５）：

$$-OC_qX^4_{2q}- \qquad (15)$$

（式中、qおよびX^4は上記式（１４）において定義した通りである。）

で表される炭素数１～２０のフッ素化オキシアルキレン基であり、

該炭素数１～２０のフッ素化アルキレン基（１４）または該炭素数１～２０のフッ素化オキシアルキレン基（１５）中の隣接した２個の炭素原子間の単結合のうち少なくとも１本が、酸素原子、カルボニル基、スルホニル基、ビスカルボニルイミド基、ビススルホニルイミド基およびカルボニルスルホニルイミド基よりなる群から選ばれる２価の置換基によって置換されていてもよく、但し、該２価の置換基の数は、該整数qの５０％以下である。）

で表されるモノマーに由来するモノマー単位であることを特徴とする、前項２５～２８のいずれかに記載の共重合体。

３０．該モノマー単位（Ａ）が、各々下記式（１６）：

$$CF_2=CF-(OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}})_mO(CF_2)_nSO_2NR^7R^8 \qquad (16)$$

(式中；

mは０～５の整数であり；

nは１～５の整数であり；

R^7およびR^8は上記式（１１）において定義した通りである。）

で表されるモノマーに由来するモノマー単位であることを特徴とする、前項２５～２８のいずれかに記載の共重合体。

３１．前項２４～３０のいずれかに記載の共重合体またはそれを含む組成物から製造される共重合体膜。

３２．前項２４～３０のいずれかに記載の共重合体またはそれを含む組成物を溶融成形することを含む、共重合体膜の製造方法。

３３．前項３２に記載の方法によって製造される共重合体膜。

３４．単層膜であることを特徴とする、前項３１または３３に記載の共重合体膜。

３５．前項３１、３３および３４のいずれかに記載の共重合体膜を塩基性物質で処理することを含む、変性共重合体膜の製造方法。

３６．前項３５に記載の方法で製造された変性共重合体膜。

３７．前項３６に記載の変性共重合体膜を、アルカリ処理および酸処理よりなる群から選ばれる少なくとも一つの処理に付すことを特徴とする、高分子固体電解質膜の製造方法。

３８．前項３７に記載の方法で製造された高分子固体電解質膜。

３９．前項３１、３３および３４のいずれかに記載の共重合体膜を塩基性物質で処理することを含む、架橋共重合体膜の製造方法。

４０．前項３９に記載の方法で製造された架橋共重合体膜。

４１．前項４０に記載の架橋共重合体膜を、アルカリ処理および酸処理よりなる群から選ばれる少なくとも一つの処理に付すことを特徴とする、架橋高分子固体電解質膜の製造方法。

42．前項41に記載の方法で製造された架橋高分子固体電解質膜。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のパーフルオロビニルエーテルモノマーは、下記式（1）で表される。

$$CF_2=CF-(OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}})_mO(CF_2)_nSO_2NR^1R^2 \qquad (1)$$

上記式（1）中、mは0～5の整数である。上記パーフルオロビニルエーテルモノマー（1）（以降屡々「モノマー（1）」と称する）を原料として得られるポリマーの機械的強度を向上し、またそのポリマーをイオン交換樹脂として用いる場合、そのイオン交換容量を高めるという観点からは、mは0～2が好ましく、0または1が好ましく、0が最も好ましい。

nは1～5の整数である。上記モノマー（1）自体および上記モノマー（1）を原料として得られるポリマーの化学的安定性を向上し、またそのポリマーをイオン交換樹脂として用いる場合、そのイオン交換容量を高めるという観点からは、nは2または3が好ましく、2が最も好ましい。

R^1およびR^2は、各々独立に、水素原子；無置換、または、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、カル

ボニル基、エステル基、酸アミド基、スルホニル基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも１種の置換基により置換され、合計１５個以下の炭素原子を有する、炭素数１～１０の炭化水素基：或いは少なくとも１個の炭素数１～１０の炭化水素基を置換基として含み、合計１０個以下の炭素原子を有する置換シリル基である。

R^1およびR^2として用いられる無置換炭化水素基は、炭素数１～１０、好ましくは１～７、特に好ましくは１～４の無置換炭化水素基である。この無置換炭化水素基の構造に特に制限はなく、直鎖状、分岐状、環状およびそれらの組み合わせなど、どのような構造を有するものであってもよい。無置換炭化水素基の例としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基等を挙げることができ、特にアルキル基が好ましい。無置換炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。これらのうち、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等の、炭素数１～４の低級アルキル基が特に好ましい。

R^1およびR^2として用いられる置換炭化水素基は、上記無置換炭化水素基中の少なくとも１個の水素原子が、ハロゲ

ン原子、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基、酸アミド基、スルホニル基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも１種の置換基により置換された構造を有する。この置換炭化水素基が、アルコキシ基等の炭素原子を含む置換基を有する場合、その置換基中の炭素を含む、置換炭化水素基中の合計の炭素数は１～１５、好ましくは１～１０である。置換炭化水素基の具体例としては、２，２，２－トリフルオロエチル基、３－メトキシプロピル基等が挙げられる。

R^1およびR^2として用いられる上記置換シリル基は、少なくとも１個、好ましくは２個以上、特に好ましくは３個の炭素数１～１０の炭化水素基を置換基として含み、合計１０個以下、好ましくは６個以下、特に好ましくは３個の炭素原子を有する。この置換シリル基中の炭化水素基の構造に特に制限はなく、直鎖状、分岐状、環状およびそれらの組み合わせなど、どのような構造を有するものであってもよい。この炭化水素基の例としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基等を挙げることができ、特にアルキル基が好ましい。置換シリル基の具体例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジメチルシリル基等が挙げられ、特に好ましくはトリメチルシリル基である。

本発明のパーフルオロビニルエーテルモノマー（１）にお

いては、R^1およびR^2がいずれも該炭素数１～１０の炭化水素基または該置換シリル基である（換言すれば、R^1およびR^2がいずれも水素原子でない）ときは、R^1およびR^2が互いに結合して２価の基となり、R^1およびR^2と結合している窒素原子と共に、飽和または不飽和含窒素複素環を形成していてもよい。この含窒素複素環は、複数の窒素原子を含んでいてもよく、また、窒素原子以外のヘテロ原子、例えば酸素原子や硫黄原子を含んでいても良い。この含窒素複素環に含まれる炭素原子数は２０個以内であり、好ましくは８個以内であり、特に好ましくは４個以内である。

この含窒素複素環が形成されている場合、特に、その含窒素複素環がイミダゾール環やピロール環である場合、この含窒素複素環は置換反応（例えば加水分解）を受けやすい。このため、モノマー（１）中の$-SO_2NR^1R^2$基を最終的に遊離スルホン酸基などに変換する必要がある場合には、上記含窒素複素環が形成されているモノマー（１）を用いることが好ましい。

また、モノマー（１）中のR^1およびR^2の少なくとも一方が該置換シリル基である場合、$-SO_2NH-$基中のプロトンの酸性が低下し解離が抑制されるので、モノマー（１）を酸に接触させることが好ましくない場合、特に好適に用いることができる。該置換シリル基は、モノマー（１）を（共）重合させて重合体とした後でも、$-SO_2NH-$基や

後述するビススルホニルイミド基に容易に変換することができるので好ましい。

一方、モノマー（１）中のＲ^{1}およびＲ^{2}の少なくとも一方が水素原子であると、その水素原子は弱酸性を示す。従って、そのようなモノマー（１）を（共）重合させて得られる重合体は弱酸性の樹脂として利用することができる。また後述するように、ＮＲ^{1}Ｒ^{2}基をビススルホニルイミド基等に容易に変換できるので好ましい。

また後述するように、Ｒ^{1}およびＲ^{2}がいずれも水素原子であると、モノマー（１）を重合させた後ＮＲ^{1}Ｒ^{2}基をビススルホニルイミド基に変換する場合、窒素原子上に残ったＲ^{1}基またはＲ^{2}基を脱離させる必要がない。このため、モノマー（１）を重合させた後ＮＲ^{1}Ｒ^{2}基をビススルホニルイミド基に変換する場合には、Ｒ^{1}およびＲ^{2}は両方とも水素原子であることがさらに好ましい。

本発明のモノマー（１）中の－ＳＯ$_{2}$ＮＲ^{1}Ｒ^{2}基の具体例（上記含窒素複素環が形成されていないもの）を以下に列挙する。

－ＳＯ$_{2}$ＮＨ$_{2}$

－ＳＯ$_{2}$ＮＨＣＨ$_{3}$

－ＳＯ$_{2}$Ｎ（ＣＨ$_{3}$）$_{2}$

－ＳＯ$_{2}$ＮＨＣ$_{2}$Ｈ$_{5}$

－ＳＯ$_{2}$ＮＨＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{3}$

$-SO_2NHCH(CH_3)_2$

$-SO_2N(CH_3)C_2H_5$

$-SO_2N(C_2H_5)_2$

$-SO_2NHCH_2CH_2CH_2CH_3$

$-SO_2NHCH_2CH(CH_3)_2$

$-SO_2NHCH(CH_3)CH_2CH_3$

$-SO_2NHC(CH_3)_3$

$-SO_2N(CH_3)CH_2CH_2CH_3$

$-SO_2N(CH_2CH_2CH_3)_2$

$-SO_2N[CH(CH_3)_2]_2$

$-SO_2NHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

$-SO_2NHCH_2C(CH_3)_3$

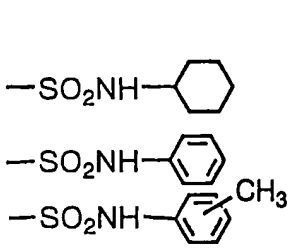
$-SO_2NHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

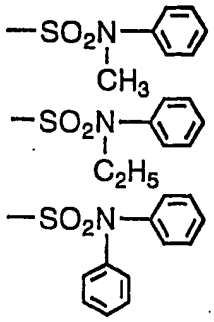
$-SO_2N(CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$

$-SO_2N[Si(CH_3)_3]_2$

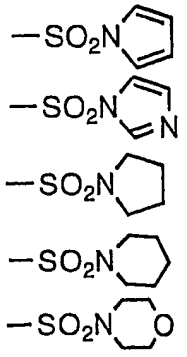
$-SO_2NHSi(CH_3)_3$

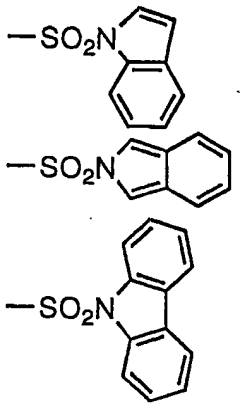
$-SO_2N(CH_3)Si(CH_3)_3$





更に、本発明のモノマー（１）中の－ＳＯ$_2$ＮＲ^{1}Ｒ^{2}基において、Ｒ^{1}およびＲ^{2}が互いに結合して２価の基となり、Ｒ^{1}およびＲ^{2}と結合している窒素原子と共に、飽和または不飽和含窒素複素環を形成している例を以下に列挙する。





次に、本発明のパーフルオロビニルエーテルモノマー（１）の製造方法について説明する。

本発明のパーフルオロビニルエーテルモノマー（１）は種々の方法で製造可能であるが、特に、以下に述べる製造方

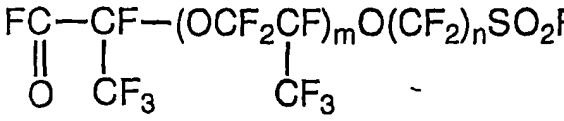
法1～4によって効率よく製造することができる。

以降、製造方法1～4につき説明する。

・製造方法1

第1の製造方法は、

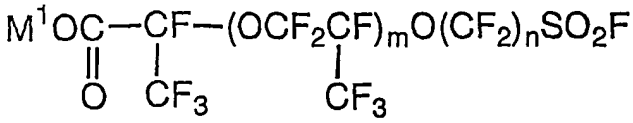
（i）、下記式（2）：



（2）

（式中、mおよびnは上記式（1）において定義した通りである。）

で表されるアシルフルオリドを、下記式（3）：



（3）

（式中、

mおよびnは上記式（1）において定義した通りであり；

M^1はアルカリ金属、アルカリ土類金属、4級アンモニウム基または4級ホスホニウム基である。）

で表されるカルボン酸塩に変換し；

（ii）該カルボン酸塩（3）のフルオロスルホニル基のアミド化反応、次いで場合によりアルカリ性化合物処理を行うことにより、下記式（4）：

$$M^1OC-\underset{\underset{O}{\|}}{}CF(CF_3)-(OCF_2CF(CF_3))_mO(CF_2)_nSO_2NR^3R^4 \quad (4)$$

（式中、

mおよびnは上記式（1）において定義した通りであり；

M^1は上記式（3）において定義した通りであり；

R^3およびR^4は、各々独立に、水素原子；無置換、または、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基、酸アミド基、スルホニル基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基により置換され、合計15個以下の炭素原子を有する、炭素数1～10の炭化水素基；少なくとも1個の炭素数1～10の炭化水素基を置換基として含み、合計10個以下の炭素原子を有する置換シリル基；アルカリ金属；アルカリ土類金属；アンモニウム基；或いはホスホニウム基であり、但し、R^3およびR^4が、各々独立に、該炭素数1～10の無置換または置換炭化水素基、或いは該置換シリル基であるときは、R^3およびR^4が互いに結合して2価の基となり、R^3およびR^4と結合している窒素原子と共に、飽和また

は不飽和含窒素複素環を形成していてもよく、また

R^3およびR^4が同時に水素原子であることはない。）

で表されるスルホンアミドを得；

（ｉｉｉ）該スルホンアミド（４）を脱炭酸－ビニル化、次いで場合によりプロトン性化合物で処理する

ことを含む方法である。

この方法は、式（１）、（２）、（３）および（４）中のｍがいずれも０であっても、従来の製造方法において問題となっていた環化反応がほとんど起こらないため、モノマー（１）の収率が極めて高いという大きな特長を有している。

まず、上記アシルフルオリド（２）を上記カルボン酸塩（３）に変換する方法につき説明する。

アシルフルオリド（２）は、公知の方法によりカルボン酸塩（３）に変換することができる。その例としては、以下の方法を挙げることができる。

・アシルフルオリド（２）をM^1（M^1は上記式（３）において定義した通りである）を含む塩基性物質と接触させて中和反応を行う

・アシルフルオリド（２）を適当なアルコール、例えば炭素数１０以下のアルコールと反応させてエステルを得、得られたエステルをM^1（M^1は上記式（３）において定義した通りである）を含む塩基性物質を用いてけん化する

これらのうち、前者の中和反応を行う方法が特に好ましい。ここでいう「中和反応」とは、アシルフルオリド等のアシルハライドを対応するカルボン酸塩に変換する反応を意味する。

上記M^1を含む塩基性物質の例としては、M^1の水酸化物、炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩等を挙げることができる。なお、上記M^1として用いられる4級アンモニウム基の例としては、テトラメチルアンモニウム基、テトラエチルアンモニウム基、テトラブチルアンモニウム基等を挙げることができる。また、上記M^1として用いられる4級ホスホニウム基の例としては、テトラメチルホスホニウム基、テトラエチルホスホニウム基、テトラブチルホスホニウム基等を挙げることができる。上記M^1として4級アンモニウム基や4級ホスホニウム基を用いる場合には、各々4級アンモニウムヒドロキサイドや4級ホスホニウムヒドロキサイドとして用いることが好ましい。

これらの塩基性物質のうち、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の炭酸塩を用いると、中和反応における選択性が高いので好ましい。

上記中和反応においては、反応の効率を高めるために溶媒を用いてもよい。溶媒を用いる場合、プロトン性溶媒を用いることもできるが、非プロトン性溶媒を用いることがより好ましい。いずれの溶媒を用いる場合でも、極性の高い溶媒を用いることが好ましい。

プロトン性溶媒の例としては、水；メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類を挙げることができる。一方、非プロトン性溶媒の例としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、マロノニトリル、アジポニトリル等のニトリル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類を挙げることができる。

溶媒を用いずに上記中和反応を行う場合、反応温度は通常１２０℃以下、好ましくは１００℃以下、より好ましくは８０℃以下である。一方、溶媒を用いて上記中和反応を行う場合、反応温度は通常１００℃以下、好ましくは８０℃以下、より好ましくは６０℃以下である。反応温度が高すぎると脱炭酸反応が進行し、副生物が生じる。例えば、ｍ＝０の場合には環化反応生成物が副生する（以降、この副反応を「脱炭酸－環化反応」と称する）。この結果、目的物であるカルボン酸塩（３）の収率が低下してしまう。

上記中和反応が進行する温度である限り、反応温度に特に下限はないが、通常０℃以上で行われる。また、反応圧力に特に限定はないが、通常常圧で行われる。

上記中和反応においては、通常アシルフルオリド（２）と当量の上記塩基性物質を用いるが、所望により過剰量用いて

もよい。

次に、上記カルボン酸塩（３）のフルオロスルホニル基をアミド化し、上記スルホンアミド（４）を得る方法について説明する。

カルボン酸塩（３）のフルオロスルホニル基は、公知の方法によりアミド化することができる。その例としては、以下の方法を挙げることができる。

（１－１）カルボン酸塩（３）を、アンモニア、１級アミンまたは２級アミン（以降、これらを単に「アミン」と称する）と反応させる

（１－２）カルボン酸塩（３）を上記アミンの金属アミドと反応させる

（１－３）フッ化物イオン含有化合物の存在下、カルボン酸塩（３）を、無置換アミノ基、Ｎ－一置換アミノ基またはＮ，Ｎ－二置換アミノ基１個を有するアミノシランと反応させる

方法（１－１）において用いられるアミンの例としては、下記式（Ｘ）：

$$HNR^1R^2 \qquad (X)$$

（式中、R^1およびR^2は、上記式（１）において定義した通りである。）

で表わされるアミンを挙げることができるが、これに限定されない。

この方法ではフッ化水素が副生するので、目的の反応を促

進するためフッ化水素の捕獲剤として適当な塩基性物質を用いることができる。塩基性物質の例としては、トリエチルアミン、ピリジン等の3級アミン類や、アルカリ金属の炭酸塩等を挙げることができる。この他、上記アミンを過剰に用い、未反応の上記アミンをフッ化水素の捕獲剤として用いてもよい。フッ化水素は捕獲剤と反応してフッ化物イオンを含む塩となり、反応系から除去される。この塩は濾過等の適当な方法で除去することができる。

上記アミド化反応において用いられる溶媒の例としては、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、エーテル類、ニトリル類、アミド類等を挙げることができる。また、上記アミンが液体である場合は、上記アミン自体を溶媒として用いてもよい。

反応温度は、アミンの種類により異なるが、通常－50℃～150℃、好ましくは0℃～100℃である。また、反応圧力に特に限定はないが、通常常圧で行われる。

この方法において、上記アミンとしてアンモニアまたは1級アミンを用いた場合、R^3またはR^4としてアンモニウム基を含むスルホンアミド（4）が得られる場合がある。その機構を、上記アミンとしてメチルアミンを用いた場合を例として以下に示す。

$$-SO_2F \quad + \quad 3NH_2CH_3$$

$$\downarrow \quad -NH_3(CH_3)\cdot F$$

$$-SO_2NHCH_3 + NH_2CH_3$$

$$\downarrow$$

$$-SO_2NCH_3\ (NH_3CH_3)$$

方法（１－２）においては、上記アミン（Ｘ）に代えて金属アミドを用いる以外、上記方法（１－１）と同様の操作を行う。但し、フッ化水素の捕獲剤は不用である。

金属アミドの例としては、上記アミン（Ｘ）中の窒素原子に結合した水素原子が、アルカリ金属、アルカリ土類金属などの金属によって置換された構造を有する金属アミドを挙げることができるが、これに限定されない。この方法においては通常、上記の金属としてリチウム、ナトリウムまたはカリウムを用いる。

方法（１－２）において用いられる金属アミドが、窒素原子に結合したシリル基を含む場合、上記シリル基が脱離する場合がある。これは、カルボン酸塩（３）のフルオロスルホニル基から脱離したフッ化物イオンの影響によると考えられる。推定されるその機構を以下に示す。

$$-SO_2F + NaN(SiMe_3)_2 \longrightarrow -SO_2NNa(SiMe_3) + Me_3SiF$$

方法（１－３）においては、上記アミン（Ｘ）に代えてアミノシランを用い、またフッ化物イオン含有化合物の存在下

で反応を行う以外、上記方法（１－１）と同様の操作を行う。但し、フッ化水素の捕獲剤は不用である。

該アミノシランの例としては、上記アミン（Ｘ）中の窒素原子に結合した水素原子が無置換または置換シリル基によって置換された構造を有する金属アミドを挙げることができるが、これに限定されない。置換シリル基の例としては、少なくとも１個の炭素数１～１０の炭化水素基を置換基として含み、合計１０個以下の炭素原子を有する置換シリル基を挙げることができる。

フッ化物イオン含有化合物の例としては、フッ化セシウム、フッ化カリウム等を挙げることができる。

方法（１－３）においては、溶媒として炭化水素類、エーテル類、ニトリル類またはアミド類を用いることが好ましい。

アシルフルオリド（２）の上記カルボン酸塩（３）への変換およびカルボン酸塩（３）のフルオロスルホニル基のアミド化は、別々の反応器中で行ってもよく、同一の反応器の中で連続して行ってもよい。即ち、

第一の反応器中でカルボン酸塩（３）を製造し、得られたカルボン酸塩（３）を単離して、第二の反応器中でアミド化する方法、および

第一の反応器中でカルボン酸塩（３）を製造し、得られたカルボン酸塩（３）を単離することなく、第一の反応器中でアミド化する方法

のどちらを採用してもよい。

なお、これら二段階の反応のいずれかにおいて、水、アルコール、あるいはアンモニア、１級または２級アミンのようなプロトン性化合物を用いる場合や、プロトン性化合物が副生する場合は、反応生成物を充分に乾燥し、プロトン性化合物を除去する必要がある。プロトン性化合物が充分除去されていないと、後述する脱炭酸－ビニル化反応において下記（１７）：

$$CF_3CHF-(OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}F)_mO(CF_2)_nSO_2NR^3R^4 \qquad (17)$$

（式中、ｍ、ｎ、Ｒ³およびＲ⁴は上記式（４）において定義した通りである。）

で表わされるプロトン付加体（スルホンアミド（４）の－ＣＯＯＭ¹基が水素原子で置換された化合物に相当）が副生し、本発明のモノマー（１）の収率が低下する。

また、スルホンアミド（４）のＲ³およびＲ⁴の両方が水素原子であると、後述する脱炭酸－ビニル化反応において、上記プロトン付加体（１７）が主生成物となってしまい、本発明のモノマー（１）はほとんど得られない（比較例６を参照）。

このため、スルホンアミド（４）のＲ³およびＲ⁴の少な

くとも一方は水素原子ではない。R^3およびR^4の両方が水素原子でないことがより好ましい。

スルホンアミド（４）のR^3およびR^4のうち一方が水素原子以外の基であれば、他の一方は水素原子であってもよい。この場合、水素原子以外の基としてはアリール基、２級または３級アルキル基および置換シリル基が好ましい。

なお、一般に－SO_2NH－基の水素原子は酸性であるため、アルカリ性化合物と接触させると、この水素原子を解離させることができる。従って、スルホンアミド（４）のR^3およびR^4のうち一方が水素原子である場合、スルホンアミド（４）をアルカリ性化合物で処理すると、そのR^3またはR^4としての水素原子が解離し、該アルカリ性化合物との塩となる。換言すれば、R^3およびR^4としての水素原子が、アルカリ金属やアンモニウム基等により置換される。この状態のスルホンアミド（４）を用いると、上記副反応を抑制することができる。

アルカリ性化合物の例としては、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩等や、アンモニウムヒドロキシド類、ホスホニウムヒドロキシド類等を挙げることができる。これらを用いると、R^3およびR^4としての水素原子が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基またはホスホニウム基によって置換される。

また、スルホンアミド（４）のR^3およびR^4のうち一方が水素原子であるとき、他の一方は上記M^1であってもよい。

上記スルホンアミド（４）は新規化合物であり、また本発明のモノマー（１）の製造におけるキーマテリアルであるので、本発明に含まれる。

アシルフルオリド（２）からスルホンアミド（４）を製造する方法としては、カルボン酸塩（３）を中間体とする上記の方法以外の方法も考えられる。しかし、本発明者らが種々の方法を検討した結果、上記の方法はスルホンアミド（４）の収率において最も優れていた。

アシルフルオリド（２）からスルホンアミド（４）を製造する他の方法としては、例えば、初めにアシルフルオリド（２）の$-SO_2F$基をアミド化してスルホンアミドを得、得られたスルホンアミドを中和反応に付し、スルホンアミド（４）を得るという方法が考えられる。しかしこの方法では、スルホンアミド（４）はほとんど得られない。また、アシルフルオリド（２）をエステル化し、得られたエステルの$-SO_2F$基をアミド化してスルホンアミドを得、得られたスルホンアミドのエステル基ををけん化することによりスルホンアミド（４）を得るという方法が考えられる。しかしこの方法は操作が煩雑な上、スルホンアミド（４）の収率も低い。

次に、スルホンアミド（４）を脱炭酸－ビニル化する方法について説明する。ここでいう「脱炭酸－ビニル化」は、ス

ルホンアミド（４）中の－ＣＯＯＭ^{1}基とフッ素原子１個を脱離させて、パーフルオロビニル基を形成することを意味する。

スルホンアミド（４）の脱炭酸－ビニル化は、溶媒の非存在下または存在下でスルホンアミド（４）を加熱することにより行うことができる。

使用する溶媒としては、非プロトン性溶媒、特に非プロトン性極性溶媒が好ましい。水やアルコール等のプロトン性溶媒は上記プロトン付加体（１７）の副生を引き起こすので好ましくない。好ましい溶媒の例としては、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類；アセトニトリル、プロピオニトリル、アジポニトリル、マロノニトリル等のニトリル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等のアミド類等を挙げることができる。

反応温度は、脱炭酸－ビニル化が進行する温度である限り特に限定されないが、通常５０～３５０℃、好ましくは８０～３００℃である。

好ましい反応温度は反応条件、特に溶媒の有無や種類により異なる。脱炭酸－ビニル化を溶媒の非存在下で行う場合、反応温度は１２０～３００℃が好ましい。脱炭酸－ビニル化を溶媒の存在下で行う場合、反応温度は８０～２２０℃が好

ましい。但し、溶媒が非極性溶媒である場合には、反応温度は脱炭酸－ビニル化を溶媒の非存在下で行う場合とほぼ同様である。

スルホンアミド（４）のＲ^{3}およびＲ^{4}がいずれも上記式（１）のＲ^{1}およびＲ^{2}の範囲に含まれる基であれば、以上の方法により得られる反応生成物を本発明のモノマー（１）として用いることができる。

スルホンアミド（４）のＲ^{3}およびＲ^{4}の少なくとも一方がアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基またはホスホニウム基である場合（上記したように、カルボン酸塩（３）のフルオロスルホニル基のアミド化の際、窒素原子に結合したシリル基が脱離した場合や、Ｒ^{3}またはＲ^{4}としての水素原子をアルカリ金属やアンモニウム基等により置換した場合）には、得られた反応生成物をプロトン性化合物で処理することにより、その金属または基を水素原子により置換し、モノマー（１）を得ることができる。

また、置換シリル基をＲ^{1}またはＲ^{2}として含むモノマー（１）をこの処理に付すことにより、その置換シリル基を水素原子により置換することができる。

プロトン性化合物の例としては、水；塩酸、硫酸、リン酸、酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、シュウ酸等の酸；メタノール、エタノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、ｔ－ブタノール等のアルコール；フェノール等を挙げること

ができる。上記の酸は、通常水溶液として用いる。

プロトン性化合物による処理は、上記脱炭酸－ビニル化により得られた反応生成物を、室温付近でプロトン性化合物と接触させることにより容易に行うことができる。

上記のプロトン性化合物処理による、窒素原子上の置換基基交換の例を以下に示す。

$$-SO_2NNa(SiMe_3) \xrightarrow[\text{または}H^+/H_2O]{H^+} -SO_2NH_2$$

$$-SO_2NH(SiMe_3) \xrightarrow[\text{または}MeOH]{H_2O} -SO_2NH_2$$

$$-SO_2NMe(SiMe_3) \xrightarrow[\text{または}MeOH]{H_2O} -SO_2NHMe$$

・製造方法２

第２の製造方法は、本発明のモノマー（１）のうち、R^1およびR^2がいずれも水素原子であるか、またはR^1およびR^2が、各々独立に、水素原子；無置換、または、２個の炭化水素基を置換基として含むＮ，Ｎ－二置換アミノ基、アルコキシ基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも１種の置換基により置換され、合計１５個以下の炭素原子を有する、炭素数１～１０の炭化水素基；または該置換シリル基であり、但し、R^1およびR^2のうち少なくとも１つは、炭素数３～１０の２級または３級のアルキル基、または該置

換シリル基であるものについてのみ適用し得る方法であり、

下記式（５）：

$$CF_2=CF-(OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}})_mO(CF_2)_nSO_2F \qquad (5)$$

（式中、ｍおよびｎは上記式（１）において定義した通りである。）

で表されるスルホニルフルオリドをアミド化、次いで場合によりプロトン性化合物で処理することを含む。

この方法においては、スルホニルフルオリド（５）のアミド化を、スルホニルフルオリド（５）を下記式（６）：

$$M^2NR^5R^6 \qquad (6)$$

（式中、

M^2は水素原子、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり；

R^5およびR^6は、各々独立に、無置換、または、２個の炭化水素基を置換基として含むＮ，Ｎ－二置換アミノ基、アルコキシ基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも１種の置換基により置換され、合計１５個以下の炭素原子を有する、炭素数１～１０の炭化水素基；または、少なくとも１個の炭素数１～１０の炭化水素基を置換基として含み、合計１０個以下の炭素原子を有する置換シリル基で

あり、但し、R^5およびR^6のうち少なくとも1つは、炭素数3～10の2級または3級のアルキル基または該置換シリル基であり、

R^5およびR^6が互いに結合して2価の基となり、R^5およびR^6と結合している窒素原子と共に、飽和または不飽和含窒素複素環を形成していてもよい。）

で表されるアミンまたは金属アミドと反応させることによって行う。

スルホニルフルオリド（5）は従来の高分子電解質膜の原料として用いられており、公知の方法により製造することができる。

スルホニルフルオリド（5）をアミド化することを目的として、スルホニルフルオリド（5）を$(NH_2)^-$、$(NEt_2)^-$などのアミドアニオンと反応させると、このアミドアニオンがパーフルオロビニル基と反応してしまい、目的のモノマー（1）はほとんど得られない。

しかし、本発明者らが種々検討した結果、上記式（6）で表される、嵩高い置換基を有する特定のアミンまたは金属アミドを用いると、上記のようなパーフルオロビニル基との反応が抑制され、目的のモノマー（1）が効率よく得られることが判明した。

上記アミンまたは金属アミド（6）において、R^5および

R^6のうち少なくとも1つは、炭素数3～10の2級または3級のアルキル基、または、少なくとも1個の炭素数1～10の炭化水素基を置換基として含み、合計10個以下の炭素原子を有する置換シリル基である。R^5およびR^6のいずれもこれらの基でないと、アミンまたは金属アミド（6）が生成した目的のモノマー（1）のパーフルオロビニル基と反応してしまうので、モノマー（1）を得ることができない。

2級または3級のアルキル基の例としては、イソプロピル基、2－ブチル基、t－ブチル基、2，4，4－トリメチル－2－ペンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の、炭素数3～10個、好ましくは3～6個の分岐構造または環状構造を有するアルキル基を挙げることができる。

R^5およびR^6は互いに結合して2価の基となり、R^5およびR^6と結合している窒素原子と共に、飽和または不飽和含窒素複素環を形成していてもよい。このような例としては、2，6－ジメチル－2，6－ペンチレン基等が挙げられる。

また、R^5およびR^6として置換シリル基を用いる場合、該置換シリル基として、モノマー（1）のR^1またはR^2として用いられる置換シリル基と同様の置換シリル基を用いることができる。それらの置換シリル基は、置換基として、2個以上の炭化水素基を含むことが好ましく、3個の炭化水素基を含むことが特に好ましい。置換シリル基の好ましい例としてはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、t－ブチ

ルジメチルシリル基等が挙げられる。

M^2としては、アルカリ金属およびアルカリ土類金属が好ましく、通常アルカリ金属、特にリチウム、ナトリウムまたはカリウムが用いられる。

アミンまたは金属アミド（6）の例としては、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムジシクロヘキシルアミド、リチウムイソプロピルシクロヘキシルアミド、2，2，6，6－テトラメチルピペリジンリチウムアミド、リチウム（t－ブチル）（2，4，4－トリメチル－2－ペンチル）アミド、リチウムヘキサメチルジシラジド、ナトリウムヘキサメチルジシラジド、カリウムヘキサメチルジシラジド、リチウムベンジルトリメチルシリルアミド等の金属アミドおよびこれらに対応するアミン（金属原子が水素原子で置換されたもの）を挙げることができる。

上記アミド化反応は、通常エーテル系等の非プロトン性極性溶媒中、室温以下の比較的低温で行われる。

なお、R^3およびR^4のうち少なくとも一方が置換シリル基である場合、上記方法（1－2）の場合と同じ理由により、その置換シリル基が脱離する場合がある。そのような場合には、上記の反応により得られた反応生成物をプロトン性化合物で処理することにより、モノマー（1）を得ることができる。プロトン性化合物処理は、製造方法1に関して説明した方法により行うことができる。

また、以上のようにして得られたモノマー（１）が、R^1またはR^2として炭素数１～１０の無置換または置換炭化水素基、或いは置換シリル基を含む場合、モノマー（１）を同様のプロトン性化合物処理に付すことにより、その炭化水素基または置換シリル基を水素原子により置換することができる。

・製造方法３

第３の製造方法は、下記式（７）：

$$CF_3CHF-(OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}})_mO(CF_2)_nSO_2NR^1R^2 \qquad (7)$$

（式中、ｍ、ｎ、R^1およびR^2は上記式（１）において定義した通りである。）

で表される化合物を脱フッ化水素、次いで場合によりプロトン性化合物で処理することを含む方法である。

この方法においては、脱フッ化水素を、上記化合物（７）を下記式（８）：

$$M^3NR^xR^y \qquad (8)$$

（式中、

M^3はアルカリ金属またはアルカリ土類金属であり；

R^xおよびR^yは、各々独立に、無置換、または、

2個の炭化水素基を置換基として含むN，N－二置換アミノ基、アルコキシ基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基により置換され、合計15個以下の炭素原子を有する、炭素数1～10の炭化水素基；または、少なくとも1個の炭素数1～10の炭化水素基を置換基として含み、合計10個以下の炭素原子を有する置換シリル基であり、但し、R^xおよびR^yのうち少なくとも1つは、炭素数3～10の2級または3級のアルキル基または該置換シリル基であり、

R^xおよびR^yが互いに結合して2価の基となり、R^xおよびR^yと結合している窒素原子と共に、飽和または不飽和含窒素複素環を形成していてもよい。）

で表される金属アミドと接触させることによって行う。

製造方法1について説明したように、プロトン性化合物の存在下でスルホンアミド（4）の脱炭酸－ビニル化を行うと、プロトン付加体（17）が副生する。しかし本発明者らは、プロトン付加体（17）のうち特定のもの、即ち、上記化合物（7）もまたモノマー（1）の前駆体として使用し得ることを見出した。化合物（7）は、R^3およびR^4がモノマー（1）のR^1およびR^2として使用し得る基と同じであるプロトン付加体（17）に相当する。

上記化合物（７）は新規化合物であり、また本発明のモノマー（１）の製造におけるキーマテリアルであるので、本発明に含まれる。

以降、化合物（７）の脱フッ化水素につき説明する。

この反応は、化合物（７）に塩基性物質を接触させ、CF_3CFH基中の水素原子を引き抜くことにより行うことができると考えられる。しかし、化合物（７）をＫＯＨ等の通常用いられる塩基性物質と接触させると、副反応が顕著となり、目的のモノマー（１）はほとんど得られない。これは、塩基性物質が脱フッ化水素反応により生成したモノマー（１）のパーフルオロビニル基と反応してしまい、目的のモノマー（１）が分解してしまうためである。

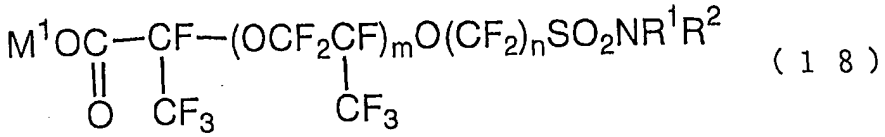
しかし、本発明者らが種々検討した結果、上記式（８）で表される、嵩高い置換基を有する特定の金属アミドを用いると、上記のようなパーフルオロビニル基との反応が抑制され、目的のモノマー（１）が効率よく得られることが判明した。金属アミド（８）は、製造方法２で用いられる化合物（６）のうちM^2がアルカリ金属またはアルカリ土類金属であるものに相当する。

化合物（７）の脱フッ化水素は、スルホンアミド（５）に代えて化合物（７）を用い、化合物（６）に代えて金属アミド（８）を用いる以外は、製造方法２と同様の操作により行うことができる。ただし、製造方法３では$SO_2NR^1R^2$

基を有する化合物（７）を出発物質として用いるので、製造方法２のような、R^1およびR^2に関する限定はない。

なお上記したように、R^1およびR^2のうち少なくとも一方が水素原子の場合、$-SO_2NH-$基中の水素原子は酸性であるため、反応に付す前に、化合物（７）を製造方法１においてスルホンアミド（４）をアルカリ性化合物で処理する方法と同様にアルカリ性物質で処理し、塩型にする（R^1またはR^2としての水素原子をアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンや、アンモニウムイオンなどで置換する）ことができる。反応前に塩型にしない場合でも、アルカリ性物質である金属アミド（８）を過剰量用いることにより、$-SO_2NH-$基を中和してから脱フッ化水素することができる。

上記したように、化合物（７）は、R^3およびR^4がモノマー（１）のR^1およびR^2として使用し得る基と同じであるプロトン付加体（１７）に相当する。即ち、化合物（７）は、下記式（１８）：



（１８）

（式中、

m、n、R^1およびR^2は上記式（１）において定義した通りであり；

M^1は上記式（３）において定義した通りであ

る。）

で表わされる化合物（スルホンアミド（４）のＲ^{3}およびＲ^{4}を各々モノマー（１）のＲ^{1}およびＲ^{2}で置換したものに相当）を脱炭酸－ビニル化する際、反応系内にプロトン性化合物が存在すると副生する。実際、上記製造方法１によって製造したモノマー（１）中には少量の化合物（７）が含まれることが多い。

モノマー（１）と対応する化合物（７）とは通常沸点差が小さく、蒸留で効率よく分別することは難しい。しかしながら、化合物（７）を含むモノマー（１）に対して金属アミド（８）を接触させることにより、化合物（７）のみを金属アミド（８）と反応させ、モノマー（１）に変換することができ、結果として高純度のモノマー（１）を得ることができる。

このような、パーフルオロビニル化合物の純度向上方法としても利用することのできる脱フッ化水素（ビニル化）の方法は、金属アミド（８）と反応するような官能基を有さない限り、モノマー（１）以外のパーフルオロビニルエーテルの製造に対しても一般に適用可能である。

化合物（７）を金属アミド（８）と反応させる場合、通常エーテル系等の非プロトン性極性溶媒中、室温以下の比較的低温で行われる。金属アミド（８）は化合物（７）に対して当量用いればよいが、CF_3CFH基中の水素原子以外の引き抜かれやすいプロトンが化合物（７）中に存在する場合等

には過剰量用いることもできる。

上記したように、化合物（７）は水やアルコールのようなプロトン性化合物の存在下、化合物（１８）の脱炭酸により容易に得ることができる。化合物（７）を効率よく製造するためには、プロトン性化合物は化合物（１８）に対して当量以上用いることが好ましく、過剰量用いることがより好ましい。

化合物（７）を製造する別の方法として、以下に示す方法も挙げられる。即ち、上記のようなプロトン性化合物の存在下で上記カルボン酸塩（３）の脱炭酸反応を行い、下記式（１９）：

$$CF_3CHF-(OCF_2CF)_mO(CF_2)_nSO_2F \quad (19)$$
$$\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\quad CF_3$$

（式中、ｎは上記式（１）において定義した通りである。）

で表わされる化合物を得、得られた化合物（１９）のフルオロスルホニル基を、上記製造方法１のカルボン酸塩（３）のフルオロスルホニル基のアミド化と同様の方法でアミド化する方法である。

化合物（１９）のアミド化は、上記のアミド化法（１－１）または（１－２）と同様に、化合物（１９）をアミンまたは金属アミドと反応させることによりアミド化を行うこと

ができるが、その場合、上記アミンまたは金属アミドは化合物（１９）に対して当量用いることが好ましい。アミンまたは金属アミドを過剰に用いると、アミンまたは金属アミドが生成した化合物（７）と２次的に反応して副生物が生じ、目的の化合物（７）の収率が低下する。

しかし、この方法において金属アミドとして上記金属アミド（８）を用いると、上記の脱フッ化水素とアミド化を一挙に行うことができる。即ち、化合物（７）を中間体として単離することなく、化合物（１９）から一段階の反応によってモノマー（１）を得ることができる。このような方法を実施する場合には、金属アミドを化合物（１９）に対して過剰に（２当量以上）用いる。この方法は簡便であり、モノマー（１）の製造方法として優れたものである。但しこの方法では、反応系内において上記製造方法２におけるアミド化反応と同様の反応が起こると考えられるので、この製造方法を適用できるモノマー（１）は、製造方法２を適用できるモノマー（１）と同じである。

製造方法３は、分子内に解離しやすいプロトンを有するために、スルホンアミド（４）の脱炭酸－ビニル化では化合物（７）が副生しやすく、合成しにくいモノマー（１）の製造において特に有用である。

なお、R^xおよびR^yのうち少なくとも一方が置換シリル基である場合、上記方法（１－２）の場合と同じ理由により、

その置換シリル基が脱離する場合がある。そのような場合には、上記の反応により得られた反応生成物をプロトン性化合物で処理することにより、モノマー（１）を得ることができる。プロトン性化合物処理は、製造方法１に関して説明した方法により行うことができる。

また、以上のようにして得られたモノマー（１）が、R^1またはR^2として置換シリル基を含む場合、モノマー（１）を同様のプロトン性化合物処理に付すことにより、その置換シリル基を水素原子により置換することができる。

・製造方法４

第４の製造方法は、下記式（９）：

$$CF_2X^1—CFX^2—(OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}})_mO(CF_2)_nSO_2NR^1R^2 \qquad (9)$$

（式中、

m、n、R^1およびR^2は上記式（１）において定義した通りであり；

X^1およびX^2は、各々独立に、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。）

で表される化合物を脱ハロゲン化、次いで場合によりプロトン性化合物で処理する

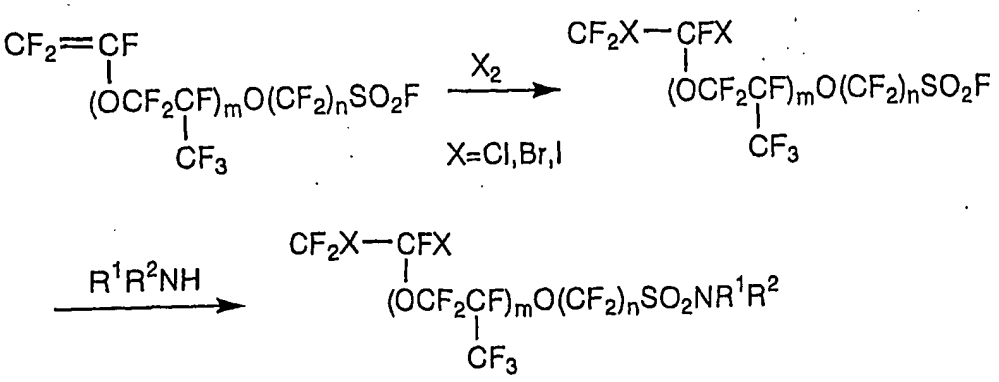
ことを含む方法である。

製造方法4において出発物質として用いられる化合物（9）は、モノマー（1）のパーフルオロビニル基にフッ素以外のハロゲン原子が付加した構造を有する。従って、式（9）中のX^1およびX^2は、各々独立に、塩素原子（Cl）、臭素原子（Br）またはヨウ素原子（I）である。

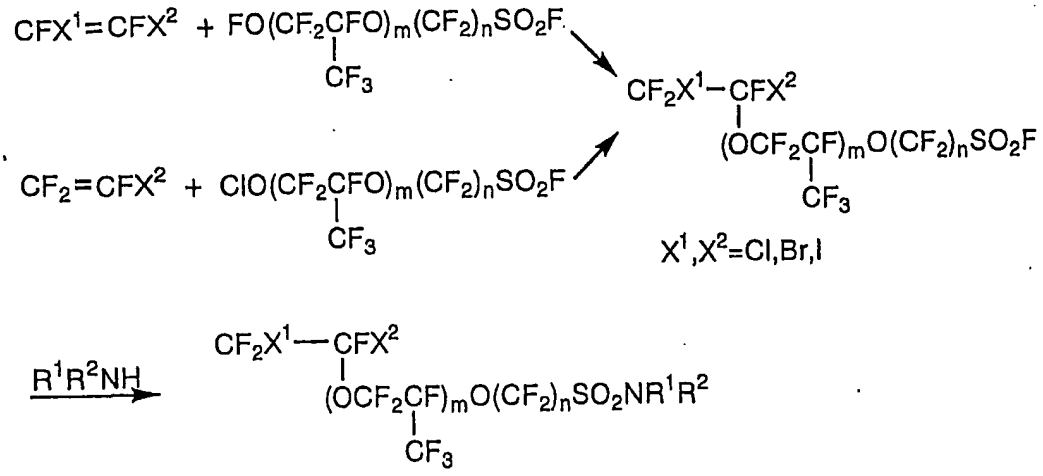
X^1およびX^2として用いるハロゲン原子は、脱ハロゲン化反応の容易さの観点からは、I＞Br＞Clの順に好ましい。一方、原料の入手し易さの観点からはCl＞Br＞Iの順に好ましい。

化合物（9）の製造方法は特に限定されない。化合物（9）の製造方法の例1）および2）を以下に示す。

1）公知の方法で製造された、SO_2F基を有するパーフルオロビニル基を有するモノマーのパーフルオロビニル基にCl_2、Br_2またはI_2を付加してSO_2F基を有する中間体を得、得られた中間体をアンモニアや、1級または2級アミンと反応させてアミド化する方法。



2）SO_2F基を有するハイポフルオライトを1，2－ジハロ－1，2－ジフルオロエチレンと反応させる（J．Fluorine Chem.，95，27（1999）（オランダ）を参照）、またはSO_2F基を有するハイポクロライトをモノハロトリフルオロエチレン（例えばクロロトリフルオロエチレン）と反応させる（J．Fluorine Chem.，58，59（1992）（オランダ）を参照）ことにより、SO_2F基を有する中間体を得、得られた中間体をアンモニアや、1級または2級アミンと反応させてアミド化する方法。



上記のSO_2F基を有する中間体のアミド化は、上記製造方法1において説明した、カルボン酸塩（3）のフルオロスルホニル基のアミド化と同様の方法で行うことができる。

上記化合物（9）は新規化合物であり、また本発明のモノマー（1）の製造におけるキーマテリアルであるので、本発明に含まれる。

次に、化合物（９）の脱ハロゲン化について説明する。

化合物（９）の脱ハロゲン化は、化合物（９）を脱ハロゲン化剤と接触させることにより行う。脱ハロゲン化剤としては通常、Ｚｎ、Ｍｇ、Ｃｕ、Ｆｅ、Ｓｎ等の金属、またはＺｎ－Ｃｕ、Ｚｎ－Ｐｂ等の、２種以上の金属を含む合金を用いる。特に、Ｚｎおよびその合金類が好ましい。

これらの金属または合金は、表面積の大きい形状を有するものが好ましく、通常粉末状、顆粒状または粒状のものが用いられる。またこれらの金属または合金は、予め希塩酸等で洗浄の後、乾燥してから用いることが好ましい。

脱ハロゲン化反応を促進するため、臭素等の触媒を併用してもよい。

脱ハロゲン化反応は、固体の脱ハロゲン化剤を含む不均一系、即ち気－固系または固－液系で行う。通常は、溶媒を用いる固－液系で行われる。溶媒としては通常、グライム、ジグライム、トリグライム、ジオキサン等のエーテル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等のアミド類；アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類；ジメチルスルホキシド等の極性溶媒が用いられる。反応温度は通常室温から溶媒の沸点の範囲である。

また、電気化学的手法により化合物（９）を脱ハロゲン化することもできる。この方法では上記脱ハロゲン化剤（金属等）が不用なので、脱ハロゲン化剤に由来する副生物が生成

しない。このため、モノマー（１）の製造に伴う廃棄物の量を低減させることができるという利点がある。

この方法では通常、適当な電解液に化合物（９）を溶解し、得られた溶液に陽極および陰極を入れ、両極間に電圧を印加して電気化学反応を行うことによって脱ハロゲン化を行う。

電気化学反応を行う条件には特に制限はなく、従来行われている電気分解等の条件で行うことができる。

陽極の例としては、炭素、白金、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウム、金およびこれらの金属でメッキされた電極等を挙げることができる。

陰極の例としては、ニッケル、銅、亜鉛、鉄、チタン、クロム、アルミニウム、コバルト、スズ、カドミウム、アンチモン、水銀、鉛、銀およびこれらの金属でメッキされた電極等を挙げることができる。

所望により、両極の間にイオン交換膜、多孔質樹脂膜、セラミックス製多孔質膜などの隔膜を配してもよい。

電解液は、通常溶媒およびこれに溶解した電解質からなる溶液を用いる。

この方法において用いられる溶媒は、上記電解質のみならず、化合物（９）も溶解する溶媒である必要がある。溶媒の例としては、水；アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類；ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ヘキサメチルホスホリックトリアミド等のアミド類；

ブタノール、（ポリ）エチレングリコール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジメチルスルホキシド等の極性有機溶媒等を挙げることができる。これらの溶媒は単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。所望により、化合物（９）の溶解度を高めるため、ＨＦＣ４３－１０ｍｅｅ等のフッ素系溶媒を併用することもできる。

電解質の例としては、塩酸、硫酸、テトラフルオロ硼酸等の無機酸；（フルオロ）脂肪族飽和カルボン酸、（フルオロ）アルキルスルホン酸等の有機酸；水酸化ナトリウム等の無機塩基、トリアルキルアミン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキサイド等の有機塩基、およびそれらの塩を挙げることができる。溶媒として有機溶媒を用いる場合は、有機溶媒への溶解度が高い電解質、例えば上記有機酸および無機酸の４級アンモニウム塩および４級ホスホニウム塩等を用いることが好ましい。

上記の電解液の他、上記電解質と溶媒の機能を併せ持つイオン性液体を電解液として用いてもよい。イオン性液体の例としては、１－ブチル－３－メチル－１Ｈ－イミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート、１－エチル－３－メチル－１Ｈ－イミダゾリウムトリフルオロメタンスルフォネート等を挙げることができる。

両極間に印加する電圧は通常２．７～４０Ｖ程度であり、電流密度は一般には１０～５００ｍＡ／ｃｍ^{2}程度の範囲である。また、反応は通常常圧で行い、反応温度は通常－２０℃から用いる溶媒の沸点の範囲である。

脱ハロゲン化反応により得られる反応混合物からの目的のモノマー（１）の単離は、反応混合物を直接蒸留することにより行うことが好ましいが、所望により、反応混合物から固形物を濾別したり、適当な溶媒を用いて抽出を行った後蒸留してもよい。

また、モノマー（１）が液状であり、反応混合物を放置すると主としてモノマー（１）よりなる層と他の層に分離する場合は、前者の層を回収し、蒸留等の方法で精製することによってモノマー（１）を得ることができる。

以上のようにして得られたモノマー（１）が、R^1またはR^2として置換シリル基を含む場合、モノマー（１）を製造方法１において説明したプロトン性化合物処理に付すことにより、その置換シリル基を水素原子により置換することができる。

以上、本発明のパーフルオロビニルエーテルモノマー（１）の好ましい製造方法１～４につき説明したが、モノマー（１）の製造方法はそれらに限られるものではない。

製造方法１～４以外の製造方法の一例として、

上記製造方法１～４のいずれかによりモノマー（１）を合成し；

得られたモノマー（１）を適当な処理に付して、モノマー（１）のR^1および／またはR^2を修飾または置換することにより、元のモノマー（１）とはR^1および／またはR^2の構造が異なるモノマー（１）を得る

という方法を挙げることができる。

R^1および／またはR^2の修飾または置換の例としては、

・R^1および／またはR^2としての水素原子をアルキル基で置換する（Ｎ－アルキル化）

・R^1および／またはR^2としての水素原子を置換シリル基で置換する（Ｎ－シリル化）

・R^1および／またはR^2としてのアルキル基を水素原子で置換する（Ｎ－脱アルキル化）

・R^1および／またはR^2としての置換シリル基を水素原子で置換する（Ｎ－脱シリル化）

等を挙げることができる。一例として、ヘキサメチルジシラザンを用いる上記Ｎ－シリル化を以下に示す。

$$-SO_2NH_2 + (Me_3Si)_2NH \longrightarrow -SO_2NH(SiMe_3)_2$$

本発明のモノマー（１）に含まれるスルホンアミド基は反応性が高い。この性質を利用し、モノマー（１）を種々の誘導体に変換することが出来る。これらの誘導体をモノマー

（１）と共重合させることにより、所望の特性を有する共重合体を得ることができる。

モノマー（１）の誘導体製造の例を以下に示す。例中ではモノマー（１）のＮＲ^{1}Ｒ^{2}基のみを示す。

$$-SO_2NH_2 + CF_3SO_2F \xrightarrow{\text{塩基}} -SO_2NHSO_2CF_3$$

$$-SO_2NH_2 + FSO_2R^f{}_1SO_2F \xrightarrow{\text{塩基}} -SO_2NHSO_2R^f{}_1SO_2F$$

（式中、$R^f{}_1$は炭素数１～１０のエーテル結合を含んでもよいパーフルオロアルキレン基である。）

$$-SO_2NH(tBu) + CF_3SO_2F \xrightarrow{\text{塩基}} -SO_2N(tBu)SO_2CF_3$$

$$-SO_2NH_2 + F(CO)CF_2SO_2F \xrightarrow{\text{塩基}} -SO_2NHCOCF_2SO_2F$$

$$-SO_2NH_2 + CF_3COF \xrightarrow{\text{塩基}} -SO_2NHCOCF_3$$

また、後述するポリマー側鎖構造の変換反応として挙げてある式（３２）～（３５）の反応も、モノマー（１）誘導体の製造方法として有用である。

以上の方法により得られる本発明のパーフルオロビニルエーテルモノマー（１）を単独重合させる、またはオレフィン性不飽和結合を有する少なくとも１種のコモノマーと共重合させることにより、容易にフッ素化重合体を得ることができる。機械的強度の高いフッ素化重合体を製造するためには、上記モノマー（１）を、オレフィン性不飽和結合を有する少なくとも１種のコモノマーと共重合させる方が好ましい。

本発明のモノマー（１）をコモノマーと共重合させる場合、使用するコモノマーの種類に特に制限はなく、目的とする共重合体特性に応じて適宜選択して使用することができる。

コモノマーの例としては、エチレン、プロピレン、アルキルビニルエーテル等のオレフィン類；テトラフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロプロピルビニルエーテル等のフッ素化オレフィン類；クロロトリフルオロエチレン等のクロロフルオロオレフィン類等を挙げることができる。これらのコモノマーは単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

化学的安定性の観点からは、これらのコモノマーのうちフッ素原子を含むものが好ましく、中でもパーフルオロオレフィン類やクロロフルオロオレフィン類が好ましい。特にテト

ラフルオロエチレンやクロロトリフルオロエチレンが好ましく、テトラフルオロエチレンが最も好ましい。

本発明のモノマー（１）をコモノマーと共重合させる場合、モノマー（１）およびコモノマーの量に特に制限はなく、目的のフッ素化共重合体の特性に応じて適宜選択することができる。フッ素化共重合体中のモノマー（１）に由来するモノマー単位の量は、モノマー（１）に由来するモノマー単位およびコモノマーに由来するモノマー単位の合計モル量に対し、通常０．００１～５０ｍｏｌ％、好ましくは０．００５～３０ｍｏｌ％、より好ましくは０．０１～２０ｍｏｌ％である。

本発明のモノマー（１）の単独重合または共重合を行う方法に特に制限はなく、ラジカル重合や放射線重合などの公知の方法で行うことができる。具体的な重合方法の例としては、日本国特開昭５７－９２０２６号明細書等に記載されているような溶液重合の他、水等を媒体とした懸濁重合や乳化重合に加え、塊状重合、ミニエマルジョン重合、マイクロエマルジョン重合などを挙げることができる。ラジカル重合を行う場合、重合開始剤として、通常用いられる公知のラジカル開始剤の他、パーフルオロ過酸化物等を用いることができる。

なお、本発明のモノマー（１）のR^1および／またはR^2が水素原子である（即ち、モノマー（１）が－SO_2NH－構造を有する）場合、R^1またはR^2としての水素原子は弱酸性を示す。そのようなモノマー（１）を（共）重合させる

場合、特に水系の溶媒中で行われる乳化重合等を行う場合には、重合反応系に塩基性物質を添加することにより、R^1またはR^2としての水素原子がアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンや、アンモニウムイオンなどに置換された状態で重合を行ってもよい。

上記したように、このようにして得られるフッ素化重合体をイオン交換樹脂として用いる場合、そのイオン交換容量を高めるという観点からは、上記式（１）中のｍは０が最も好ましい。従って、上記フッ素化重合体は、下記式（１０）：

$$CF_2=CFO(CF_2)_pSO_2NR^aR^b \quad (10)$$

（式中、

ｐは１～５の整数であり；

R^aおよびR^bは、各々独立に、水素原子；無置換、または、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基、酸アミド基、スルホニル基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも１種の置換基により置換され、合計１５個以下の炭素原子を有する、炭素数１～１０の炭化水素基：或いは少なくとも１個の炭素数１～１０の炭化水素基を置換基として含み、合計１０個以下の炭素原子を有する置換シリル基であり、但し、R^aおよびR^bが、各々独立に、該炭素数１～１０の無置換または置換炭化水素基、或いは該置換

シリル基であるときは、R^aおよびR^bが互いに結合して2価の基となり、R^aおよびR^bと結合している窒素原子と共に、飽和または不飽和含窒素複素環を形成していてもよい。）

で表わされる少なくとも1種のモノマーに由来するモノマー単位を包含することが特に好ましい。

上記モノマー（10）に由来するモノマー単位を包含するフッ素化重合体は、本発明者らによって初めて得られた新規な重合体である。

以上のフッ素化重合体に関する研究の過程において、本発明者らは意外にも、（a）部分的または完全にフッ素化されたビニル基、および下記式（11）：

$$-SO_2NR^7R^8 \qquad (11)$$

（式中、

R^7は水素原子；無置換、または、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基、酸アミド基、スルホニル基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基により置換され、合計15個以下の炭素原子を有する、炭素数1～10の炭化水素基；或いは少なくとも1個の炭素数1～10の炭化水素基を置換基として含み、合計10個以下の炭素原子を有する置換シリル基であり；

R^8は水素原子または該置換シリル基である。）

で表わされる基を有する少なくとも１種のモノマー；

（ｂ）部分的または完全にフッ素化されたビニル基、および下記式（１２）：

$$-SO_2X^3 \qquad (12)$$

（式中、X^3はフッ素原子、塩素原子または$-OR^9$基を表わし、R^9は該炭素数１～１０個の無置換または置換炭化水素基、或いは該置換シリル基である。）

で表わされる基を有する少なくとも１種のモノマー；および場合により

（ｃ）該モノマー（ａ）および（ｂ）以外の、オレフィン性不飽和結合を有する少なくとも１種のモノマー

を共重合させることによって得られるフッ素化共重合体が、後述する適当な塩基性物質を用いる変性処理に付すことにより、容易に耐熱性を向上させることができるという好ましい特性を有することを見出した。このような特性は、高い耐熱性を要求される材料、例えば燃料電池用高分子固体電解質の材料の製造において極めて有用である。

このようなフッ素化共重合体は従来知られておらず、本発明者らによって初めて得られたものである。また後述するように、本発明のパーフルオロビニルモノマー（１）のうち特定のものは、上記モノマー（ａ）として使用できる。

以降、モノマー（ａ）、（ｂ）および（ｃ）につき説明する。

・モノマー（ａ）

上記したように、モノマー（ａ）は、部分的または完全にフッ素化されたビニル基、および下記式（１１）：

$$-SO_2NR^7R^8 \qquad (11)$$

で表わされる基を有する少なくとも１種のモノマーである。

上記式（１１）で表わされる基（以降「置換基（１１）」と称する）において、R^7は、水素原子；無置換、または、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基、酸アミド基、スルホニル基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも１種の置換基により置換され、合計１５個以下の炭素原子を有する、炭素数１～１０の炭化水素基；或いは少なくとも１個の炭素数１～１０の炭化水素基を置換基として含み、合計１０個以下の炭素原子を有する置換シリル基である。

R^7として用いられる無置換炭化水素基は、炭素数１～１０、好ましくは１～７、特に好ましくは１～４の無置換炭化水素基である。この無置換炭化水素基の構造に特に制限はなく、直鎖状、分岐状、環状およびそれらの組み合わせなど、どのような構造を有するものであってもよい。無置換炭化水素基の例としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、

アラルキル基等を挙げることができる。化学的安定性の観点からは、これらのうち芳香族炭化水素基、飽和炭化水素基およびそれらを組み合わせた構造の炭化水素基が好ましく、特に、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基等の低級アルキル基が好ましい。

Ｒ^{7}として用いられる置換炭化水素基は、上記無置換炭化水素基中の少なくとも１個の水素原子が、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基、酸アミド基、スルホニル基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも１種の置換基により置換された構造を有する。この置換炭化水素基が、アルコキシ基等の炭素原子を含む置換基を有する場合、その置換基中の炭素を含む、置換炭化水素基中の合計の炭素数は１～１５、好ましくは１～１０である。置換炭化水素基の具体例としては、２，２，２－トリフルオロエチル基、３－メトキシプロピル基等が挙げられる。

Ｒ^{7}として用いられる上記置換シリル基は、少なくとも１個、好ましくは２個以上、特に好ましくは３個の炭素数１～１０の炭化水素基を置換基として含み、合計１０個以下、好ましくは６個以下、特に好ましくは３個の炭素原子を有する。この置換シリル基中の炭化水素基の構造に特に制限はなく、直鎖状、分岐状、環状およびそれらの組み合わせなど、どの

ような構造を有するものであってもよい。この炭化水素基の例としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基等を挙げることができ、特にアルキル基が好ましい。置換シリル基の具体例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジメチルシリル基等が挙げられ、特に好ましくはトリメチルシリル基である。

上記置換基（１１）において、R^8は水素原子または上記置換シリル基である。

後述するように、R^7およびR^8の種類によっては、本発明のフッ素化共重合体を高分子固体電解質膜とするためには、R^7および／またはR^8を水素原子に置換する必要があるが、モノマー（ａ）のR^7およびR^8がいずれも水素原子であると、この操作を行う必要がないという点で好ましい。

上記部分的または完全にフッ素化されたビニル基（以降「フッ素化ビニル基」と称する）としては、ビニル基の３個の水素原子の一部または全てがフッ素原子により置換された基の他、ビニル基の水素原子のうち１個がフッ素原子、他の１個または２個が塩素原子で置換された基や、ビニル基の水素原子のうち１個が塩素原子、他の１個または２個がフッ素原子で置換された基を用いることができる。フッ素化ビニル基は、少なくとも２個のフッ素原子を含むことが好ましい。

モノマー（ａ）は、上記フッ素化ビニル基と上記置換基

（１１）が２価の基を介して連結した構造を有する。この２価の基の構造には特に限定はないが、この２価の基として完全にフッ素化された２価の炭化水素基を用いると、化学的安定性や熱的安定性に優れるフッ素化共重合体が得られるので好ましい。この基の構造に特に制限はなく、直鎖状、分岐状、環状およびそれらの組み合わせなど、どのような構造を有するものであってもよく、また不飽和結合や芳香環を含んでいてもよい。

上記の完全にフッ素化された２価の炭化水素基中の隣接した２個の炭素原子間の単結合が、酸素原子、カルボニル基、スルホニル基、ビスカルボニルイミド基、ビススルホニルイミド基、カルボニルスルホニルイミド基等の２価の置換基によって置換されていてもよい。

上記フッ素化ビニル基および置換基（１１）は、これら２価の置換基を介して完全にフッ素化された２価の炭化水素基と結合していてもよい。

また、得られる共重合体の特性に悪影響を及ぼさない範囲で、上記の完全にフッ素化された２価の炭化水素基のフッ素原子の一部が、水素原子、塩素原子などの１価の置換基によって置換されていてもよい。

このようなモノマー（ａ）の例として、下記式（１３）：

$$CF_2=CF-Rf-SO_2NR^7R^8 \qquad (13)$$

で表されるモノマーを挙げることができる。

上記式（１３）において、R^7およびR^8は上記式（１１）において定義した通りである。

Ｒｆは、単結合；下記式（１４）で表わされる炭素数１～２０のフッ素化アルキレン基；または下記式（１５）で表わされる炭素数１～２０のフッ素化オキシアルキレン基である。

$$-C_qX^4_{2q}- \qquad (14)$$

$$-OC_qX^4_{2q}- \qquad (15)$$

上記式（１４）および（１５）の両者において、ｑは１～２０の整数である。またX^4は、各々独立に、フッ素原子；または水素原子、塩素原子およびアルコキシ基よりなる群から選ばれる１価の置換基である。１価の置換基の数は、X^4の数の３５％以下であり、好ましくは２５％以下であり、最も好ましくは１５％以下である。

上記フッ素化アルキレン基（１４）およびフッ素化オキシアルキレン基（１５）の構造に特に制限はなく、直鎖状、分岐状、環状およびそれらの組み合わせなど、どのような構造を有するものであってもよい。

また、上記フッ素化アルキレン基（１４）またはフッ素化オキシアルキレン基（１５）中の隣接した２個の炭素原子間の単結合のうち少なくとも１本が、酸素原子、カルボニル基、スルホニル基、ビスカルボニルイミド基、ビススルホニルイミド基およびカルボニルスルホニルイミド基よりなる群から選ばれる２価の置換基によって置換されていてもよい。該２

価の置換基の数は、整数qの５０％以下である。

上記Ｒｆの例としては、以下のような２価の基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

$-C_aF_{2a}-$

$-(CF_2)_a-CHFCF_2$

$-C_aF_{2a}-O-C_bF_{2b}-$

$-(C_aF_{2a}O)_b-C_cF_{2c}-$

$-(C_aF_{2a}O)_b-C_cF_{2c}SO_2NR^1SO_2C_dF_{2d}-$

（式中：

ａ、ｂ、ｃおよびｄは各々独立に１～４の整数であり、

R^1は上記式（１）において定義した通りである。）

このようなモノマー（ａ）の具体的な例の一つとして、下記式（２０）：

$$CF_2=CFCF_2SO_2NR^7R^8 \qquad (20)$$

（式中、R^7およびR^8は上記式（１１）において定義した通りである。）

で表わされるモノマーを挙げることができる。

また、下記式（１６）：

$$CF_2=CF-(OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}})_mO(CF_2)_nSO_2NR^7R^8 \qquad (16)$$

（式中、

ｍは０～５の整数であり；

nは１～５の整数であり；

R^7およびR^8は上記式（１１）において定義した通りである。）

で表されるモノマーもまた、上記モノマー（ａ）として好ましく用いることができる。モノマー（１６）は、本発明のモノマー（１）において、R^2が炭素数１～１０の無置換または置換炭化水素基でないものに相当する。モノマー（１６）は、モノマー（２０）に比して重合性が高いので好ましい。

モノマー（１６）においては、mは小さい方が好ましい。０～２であることが好ましく、０～１であることがより好ましく、０であることが最も好ましい。このようなモノマー（１６）を用いると、その使用量を少なくしても、高い効果（フッ素化共重合体の機械的強度の向上、フッ素化共重合体をイオン交換樹脂として用いる場合、そのイオン交換容量の向上など）が得られる。

nは１～５の整数である。モノマー（１６）自体およびモノマー（１６）を原料として得られるフッ素化共重合体の化学的安定性を向上し、またモノマー（１６）の生産性を高めるという観点からは、nは２または３が好ましく、２が最も好ましい。

これらのモノマー（ａ）は単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

・モノマー（ｂ）

上記したように、モノマー（ｂ）は、部分的または完全にフッ素化されたビニル基、および下記式（１２）：

$$-SO_2X^3 \qquad (12)$$

で表わされる基（以降「置換基（１２）」と称する）を有する少なくとも１種のモノマーである。

即ちモノマー（ｂ）は、上記モノマー（ａ）の置換基（１１）が置換基（１２）により置換された構造を有する。

式（１２）において、X^3はフッ素原子、塩素原子または$-OR^9$基を表わし、R^9は炭素数１～１０個の無置換または置換炭化水素基、或いは置換シリル基である。

炭素数１～１０個の無置換または置換炭化水素基は、上記式（１１）のR^7としての炭素数１～１０個の無置換または置換炭化水素基と同じである。また置換シリル基は、上記式（１１）のR^7またはR^8としての置換シリル基と同じである。

X^3は、モノマー（ｂ）の安定性や取り扱いやすさの観点から、フッ素原子または塩素原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。

モノマー（ｂ）の例として、式（２１）：

$$CF_2=CF-Rf-SO_2X^3 \qquad (21)$$

で表されるモノマーを挙げることができる。

上記式（２１）において、X^3は上記式（１２）において

定義した通りであり、Ｒｆは上記式（１３）において定義した通りである。

また、上記製造方法２において使用するスルホニルフルオリド（５）もまた、モノマー（ｂ）として好ましく用いることができる。

スルホニルフルオリド（５）において、ｍは０～５の整数であるが、機械的強度の高いフッ素化共重合体を得るためには、０～２が好ましく、０または１がより好ましい。

ｎは１～５の整数である。スルホニルフルオリド（５）自体およびスルホニルフルオリド（５）を原料として得られるフッ素化共重合体の化学的安定性を向上し、またスルホニルフルオリド（５）の生産性を高めるという観点からは、ｎは２または３が好ましく、２が最も好ましい。

スルホニルフルオリド（５）の具体例を下記式（２２）、（２３）、（２４）および（２５）に示す。

$$CF_2=CF-OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}FOCF_2CF_2SO_2F \qquad (22)$$

$$CF_2=CF-OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}FOCF_2CF_2CF_2SO_2F \qquad (23)$$

$$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F \qquad (24)$$

$$CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2SO_2F \qquad (25)$$

これらのモノマー（ｂ）は単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

・モノマー（ｃ）

本発明のフッ素化共重合体は、上記モノマー（ａ）および（ｂ）を共重合させることによっても得られるが、上記したように、上記モノマー（ａ）および（ｂ）に加え、該モノマー（ａ）および（ｂ）以外の、オレフィン性不飽和結合を有する少なくとも１種モノマーであるモノマー（ｃ）を共重合させることによっても得られる。

オレフィン性不飽和結合を有し、上記モノマー（ａ）および（ｂ）と共重合し得る限り、モノマー（ｃ）の構造に特に制限はない。

モノマー（ｃ）の例としては、エチレン、プロピレン等のオレフィン類；フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン等のハロゲン化オレフィン類、特にハロゲン化エチレン等を挙げることができる。これらのモノマー（ｃ）は単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらのモノマー（ｃ）のうち、パーフルオロオレフィン類やクロロフルオロオレフィン類が好ましい。特にテトラフルオロエチレンやクロロトリフルオロエチレンが好ましく、

テトラフルオロエチレンが最も好ましい。

本発明のフッ素化共重合体の製造において、上記モノマー（ａ）、（ｂ）および（ｃ）の種類は、所望の共重合体特性に応じて適宜選択することができる。モノマー（ａ）として上記化合物（１６）を用い、モノマー（ｂ）として上記スルホニルフルオリド（５）を用いる場合、化合物（１６）のｍおよびｎとスルホニルフルオリド（５）のｍおよびｎを同じにするなどの制限はなく、所望の共重合体の特性に応じて適宜選択することができる。この特長は、従来の－SO_2F基を有するポリマーの－SO_2F基の一部をアミド化する方法では得ることのできないものである。

上記モノマー（ａ）、（ｂ）および（ｃ）の使用量にも特に制限はないが、フッ素化共重合体の取り扱いやすさ等の観点から、モノマー（ａ）、（ｂ）および（ｃ）の合計のモル量に対し、モノマー（ａ）を、０．００１～２０ｍｏｌ％用いることが好ましく、より好ましくは０．００５～１０ｍｏｌ％、最も好ましくは０．０１～５ｍｏｌ％である。

モノマー（ｂ）については、モノマー（ａ）、（ｂ）および（ｃ）の合計のモル量に対し３～９５ｍｏｌ％用いることが好ましく、より好ましくは５～６０ｍｏｌ％、最も好ましくは１０～３０ｍｏｌ％である。

モノマー（ｃ）については、モノマー（ａ）、（ｂ）および（ｃ）の合計のモル量に対し０～９７ｍｏｌ％用いること

が好ましく、より好ましくは５０～９２ｍｏｌ％、最も好ましくは７０～８８ｍｏｌ％である。

モノマー（ｂ）の置換基（１２）は容易に遊離スルホン酸基に変換できる基である。置換基（１２）を多く含むフッ素化共重合体は、イオン交換用量が高いイオン交換樹脂や、プロトン伝導率の高い高分子固体電解質の原料として好ましい。従って、モノマー（ｂ）は比較的多量に用いる方が好ましい。

これに対し、モノマー（ａ）は比較的少量で十分な効果を発揮する。

上記モノマー（ａ）に由来するモノマー単位（Ａ）および上記モノマー（ｂ）に由来するモノマー単位（Ｂ）を包含してなる本発明のフッ素化共重合体は、本発明者らによって初めて得られた物質である。本発明のフッ素化共重合体は、高速での製膜に適した特性を有する上、高温での機械的強度を高めるための変性処理を効率よく行うことができる等の優れた特性を有する、極めて有用な物質である。

モノマー単位（Ａ）の量は、モノマー単位（Ａ）および（Ｂ）の合計モル量に対し、好ましくは０．００１～５０ｍｏｌ％、より好ましくは０．００５～３０ｍｏｌ％、最も好ましくは０．０１～２０ｍｏｌ％である。

また、本発明のフッ素化共重合体を取り扱いの容易な、また種々の特性のバランスに優れたものとするためには、本発明のフッ素化共重合体において、上記モノマー（ａ）に由来

するモノマー単位（Ａ）および上記モノマー（ｂ）に由来するモノマー単位（Ｂ）よりなるスルホニル基含有モノマー単位１ｍｏｌ当たりの、本発明のフッ素化共重合体の重量（ｇ）が、４００～１４００ｇ／ｍｏｌであることが好ましく、より好ましくは６００～１２００ｇ／ｍｏｌであり、最も好ましくは７００～１１００ｇ／ｍｏｌである。

この値は、本発明のフッ素化共重合体を、置換基（１１）および（１２）をイオン交換基として有するイオン交換樹脂と見なしたときのＥｑｕｉｖａｌｅｎｔ　ｗｅｉｇｈｔに相当し、本発明のフッ素化共重合体の重量（ｇ）を、上記モノマー単位（Ａ）および（Ｂ）の合計モル量で除することによって求めることができる。

また、本発明のフッ素化共重合体のメルトインデックスは、荷重２．１６ｋｇ、オリフィス径２．０９ｍｍの条件下、その溶融温度以上、分解温度未満の範囲において０．００１～５００であることが好ましく、０．０１～２００であることがより好ましく、０．１～１００であることが最も好ましい。

以上のフッ素化共重合体は、本発明者らによって初めて得られた新規な共重合体であり、側鎖末端に上記置換基（１１）および（１２）を有する。上記したように、この共重合体を後述する変性処理に付すと、耐熱性を大幅に向上させることができる。

また、このフッ素化共重合体自体も比較的高い耐熱性を有

しており、加熱溶融を伴う成型方法により成形する際にも変性を受けない。また、この共重合体は架橋構造を含んでいないので、溶融成形法等、種々の公知の方法により成型し、共重合体膜などの成形体を容易に得ることができる。溶融成形法により共重合体膜を製造し、得られた共重合体膜を変性処理に付すことにより、変性共重合体膜を得る方法は、工業的に有利に実施できる好ましい方法である。

以上のフッ素化重合体、特にフッ素化共重合体を種々の公知の方法で成形することにより、容易に膜などの成形品を得ることができる。このとき、所望により、このフッ素化重合体を他の重合体と混合して得られる組成物として用いてもよい。

上記フッ素化共重合体それを含む組成物から製造される共重合体膜は、燃料電池用の耐熱性に優れた高分子固体電解質膜の原料として特に有用である。以降、本発明のフッ素化重合体膜を製造する方法につき説明する。

本発明のフッ素化重合体から膜を製造する方法に特に限定はなく、カレンダー法、インフレーション法、Tダイ法、キャスト法、切削法、エマルジョン法、ホットプレス法等、公知の方法により行うことができる。しかし、本発明のフッ素化重合体は耐熱性に優れ、加熱しても顕著な変性を受けないので、製膜における生産性を考慮すると、これらの製膜法のうち、溶融成形法による製膜法、例えばTダイ法やインフレ

ーション法がより好ましい。

また、上記重合体の薄膜を製造する場合は、上記重合体の溶液を用いるキャスト法も好ましい。

膜厚に特に限定はなく、重合体膜の用途によって適宜選択することができるが、好ましくは５～２００μｍ、より好ましくは１０～１５０μｍ、特に好ましくは２０～１００μｍである。

得られた重合体膜は、単層膜として使用しても良いし、他の膜と組み合わせた積層膜として使用してもよい。ここでいう単層膜とは、膜中の組成が均一な膜を意味しており、後述する変性処理を行う場合には最も効果的な形態である。上記単層膜は、所望により他の構造体や他の組成の膜との積層膜の一部を構成していてもよい。

上記単層膜は、その内部全体に上記置換基（１１）および（１２）が均一に分散した構造を有している。このような単層膜は、本発明者らにより初めて得られたものである。

また上記重合体膜は、繊維状補強材、粒子状補強材、多孔質膜等の各種の補強材と複合化されたものであってもよい。補強材の具体例としては、ＰＴＦＥ微粒子、ＰＴＦＥフィブリル、ＰＴＦＥ織布、ＰＴＦＥ多孔膜または各種の無機補強材等を挙げることができる。

なお、日本国特開２００１－３１９５２１号明細書に開示されている、－SO_2F基含有ポリマー膜をアンモニアで処

理する方法（従来技術の項を参照）につき本発明者らが検討したところ、この方法により得られたアンモニア処理膜のＩＲスペクトルより、膜中に－SO_2NH_2基と同時に多量のスルホン酸基（アンモニウム塩型）が形成されていることが確認された。これは、この方法では極微量の水分が反応系に混入しただけで、－SO_2F基からスルホン酸基（アンモニウム塩型）への変換が起こりやすくなるためと考えられる。これに対し、－SO_2NH_2基を含む本発明の共重合体膜のＩＲスペクトルからは、スルホン酸基（アンモニウム塩型）の形成は全く確認されなかった。

以上の重合体膜のうち、上記モノマー（ａ）、（ｂ）および場合により（ｃ）の共重合により得られるフッ素化共重合体から製造されるフッ素化共重合体膜を変性処理すると、耐熱性が大幅に向上する。特に、高温条件下での機械的強度および弾性率が向上する。また、高温でのクリープ変形が著しく低減される。更に、変性処理を施したフッ素化共重合体膜を後述する手法により高分子固体電解質膜に変換しても、プロトン伝導率の低下が起こらないという特長を有する。以降、この共重合体膜の耐熱性を向上させるための変性処理について説明する。

変性処理は、上記フッ素化共重合体膜を各種の塩基性物質に接触させることにより行う。塩基性物質の例としては、各種のルイス塩基やブレンステッド塩基が挙げられる。具体的

には、含窒素有機ルイス塩基、式Q^+Y^-（Q^+は４級アンモニウム基、４級ホスホニウム基、アルカリ金属、アルカリ土類金属等を表し；Y^-はアルコキシ基、アリーロキシ基、ヒンダードアミン構造のアミノ基、フッ化物イオン等を表す）で表わされる化合物等が挙げられる。これらの塩基性物質は無水物であることが好ましい。

含窒素有機ルイス塩基は、幅広い種類の上記フッ素化共重合体膜の変性処理に使用できる。含窒素有機ルイス塩基の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ジメチルアニリン等の３級アミン類；$N(CH_2CH_2OCF_2CHFCF_3)_3$等の、部分的にフッ素原子で置換された３級アミン類；ピリジン、アルキル置換ピリジン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノピリジン、キノリン、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン（ＤＡＢＣＯ）、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］－７－ウンデセン（ＤＢＵ）、１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］－５－ノネン（ＤＢＮ）、イミダゾールあるいはその誘導体等の各種の含窒素複素環化合物等が挙げられる。中でも、３級アミン類、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノピリジンおよび超強塩基類（ＤＡＢＣＯ、ＤＢＵ、ＤＢＮなど）が好ましい。

R^7およびR^8の少なくとも一方が置換シリル基の場合は、式Q^+Y^-で表わされる化合物のうち、Y^-がフッ化物イオ

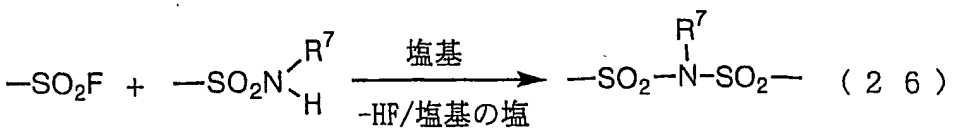
ンである化合物（フッ化物イオン含有化合物）も有効である。そのような化合物の例としては、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化ルビジウム、フッ化セシウム等の金属フッ素化物；フッ化テトラブチルアンモニウム、フッ化テトラメチルアンモニウム等の４級アンモニウムフルオライド；フッ化テトラブチルホスホニウム、フッ化テトラメチルホスホニウム等の４級ホスホニウムフルオライド等を挙げることができる。中でもフッ化カリウムおよびフッ化セシウムが好ましく、フッ化カリウムがより好ましい。

変性処理は溶媒を用いて行ってもよい。使用する溶媒に特に限定はなく、ＨＣＦＣ２２５ｃａ／ｃｂ、ＨＦＣ４３－１０ｍｅｅ等のフッ素系溶媒；グライム類、ジオキサン等のエーテル系溶媒；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の極性溶媒等、各種の溶媒を使用することができる。但し、変性処理を多量の水の存在下で行うと、共重合体中の置換基（１２）の加水分解が顕著となり、目的とする耐熱性の向上が妨げられるので、変性処理の際の系内への水の混入を極力防ぐことが好ましい。

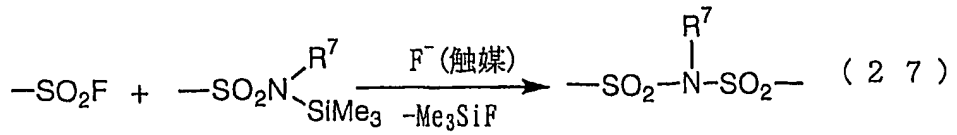
また変性処理は、通常０℃以上、好ましくは４０℃以上、より好ましくは６０℃以上で行う。また、通常２００℃以下、好ましくは１５０℃以下で行う。塩基性物質としてフッ化物イオン含有化合物を用いる場合には、含窒素有機ルイス塩基を用いる場合に比べやや高温で変性処理を行うことが好まし

い。

以上の変性処理により、上記フッ素化共重合体膜の耐熱性、特に高温での機械的強度が向上する理由は必ずしも明らかではないが、下記式（２６）または（２７）で示すような反応によって架橋構造が形成されることによるものと推定される。実際、下記式（２６）または（２７）に示すビススルホニルイミド結合の生成が、変性共重合体膜のＩＲスペクトルにより確認されている。



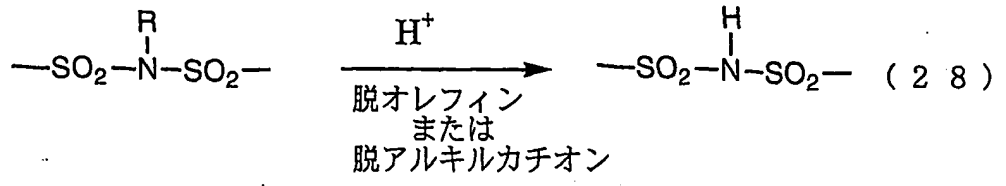
（２６）



（２７）

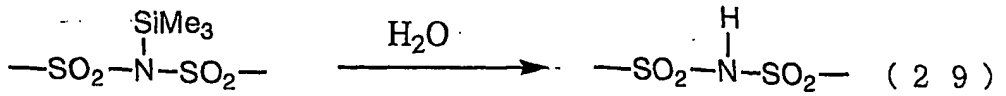
（式中、Ｒ^{7}は上記式（１１）において定義した通りである。）

上記のフッ素化共重合体膜を変性処理した場合に、上記式（２６）および（２７）において、Ｒ^{7}がアルキル基や置換シリル基の場合、変性処理によって得られた変性共重合体膜を酸処理すると、下記式（２８）および（２９）に示すように、Ｎ－Ｈ基を有するビススルホニルイミド結合が生じる。



（２８）

（式中、Ｒはアルキル基を表わす）



（２９）

本発明のフッ素化共重合体は、スルホニルフルオリド（５）に由来するモノマー単位を包含する他の重合体（例えば、ＴＦＥとスルホニルフルオリド（５）の共重合体）と分散性の良好な樹脂組成物を形成する。このような樹脂組成物から共重合体膜を製造し、得られた共重合体膜を上記と同様に変性処理することもできる。

上記変性処理を行ったフッ素化共重合体膜は、通常の燃料電池用隔膜等を製造する場合と同様にアルカリ性物質および／または酸で処理することにより、高分子固体電解質膜に変換される。通常、上記変性処理を施したフッ素化共重合体膜をアルカリ性物質で処理すると塩型のスルホン酸基を有する高分子電解質膜を得ることができる。一方、酸で処理すれば遊離スルホン酸基を有する高分子電解質膜を得ることができる。しかし通常、後者の高分子電解質膜を製造する際は、温和な条件で効率的に反応を進行させるために、まずアルカリ性物質で処理して塩型のスルホン酸基を有する高分子電解質膜を得、これを酸で処理することにより遊離スルホン酸基を

有する高分子電解質膜とする。

アルカリ性物質としては、ＮａＯＨ、ＫＯＨ等の無機アルカリ性物質のほか、トリエチルアミン、ジエチルアミン等のアミンも使用できる。アルカリ性物質は通常水溶液として使用する。アルカリ性物質で処理する条件は、$-SO_2F$基を含有する公知のポリマーを処理する場合と同様でよい。例えば、ＮａＯＨ水溶液またはＫＯＨ水溶液中、室温～１００℃で行われる。この際、ＮａＯＨ水溶液またはＫＯＨ水溶液はアルコール、水溶性エーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の有機溶媒を含有していてもよい。

酸処理は、通常塩酸、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の強酸の水溶液中、室温～１００℃で行う。最後に充分水洗することにより、目的の遊離スルホン酸基を有する高分子固体電解質膜が得られる。

このようにして得られた高分子固体電解質膜は、高温での機械的強度が改善されているので、燃料電池用隔膜として好ましく用いることができる。

本発明のパーフルオロビニルエーテルモノマーを用いて得られるフッ素化重合体は、変性処理の有無にかかわらず、燃料電池用隔膜以外にも、燃料電池用触媒バインダー、ポリマーリチウムイオンバッテリー用高分子固体電解質を初めとする各種の電気化学素子用材料、クロロアルカリプロセス用イオン交換膜、耐オゾン性分離膜等の各種分離膜材料、イオン

交換樹脂材料等の幅広い分野で使用可能である。

以下に本発明のモノマー（１）を用いて得られるフッ素化重合体のその他の用途について説明する。

本発明のモノマー（１）を用いて得られるフッ素化重合体は、変性処理をしなくとも、各種の機能性樹脂、機能性フイルムの材料として使用することができる。

R^1およびR^2の少なくとも一方が水素原子であるモノマー（１）を用いて得られるフッ素化重合体は、R^1および／またはR^2としての水素原子が弱酸性であるため、弱酸性のイオン交換性フッ素系ポリマーとして使用することが出来る。このようなポリマーの用途の例としては、米国特許第３，７８４，３９９号明細書に記載されている、食塩の電解装置において、電解効率を向上するために食塩電解用隔膜の表面に形成される弱酸性イオン交換性フッ素系ポリマー層の原料としての用途を挙げることができる。

また、このような弱酸性イオン交換樹脂は、球状微粒子状に成形し、分離・精製用のイオン交換樹脂として使用することも出来る。

また、本発明のモノマー（１）の(共)重合体における$-SO_2NR^1R^2$部は、下記ａ）、ｂ）、ｃ）のようにそれぞれの用途に応じて各種の官能基に変換して使用することも出来る。

ａ）強酸性イオン交換ポリマーへの変換

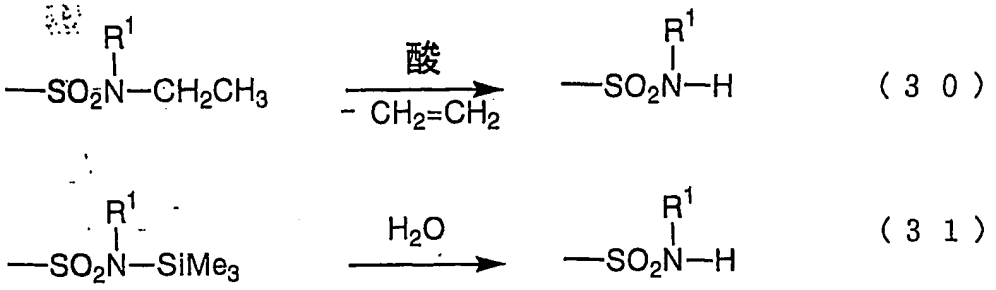
本発明のモノマー（１）から製造されるフッ素化重合体は、－ＳＯ$_2$ＮＲ^{1}Ｒ^{2}基を強酸性の－ＳＯ$_3$Ｈ基に変換して、燃料電池用隔膜、食塩電解用隔膜、強酸性触媒、分離・精製用のイオン交換樹脂等の幅広い分野に使用することが出来る。

－ＳＯ$_2$ＮＲ^{1}Ｒ^{2}基から－ＳＯ$_3$Ｈへの変換は、酸性条件下、アルカリ性条件下、酸化雰囲気下、水存在下等の各種条件下での処理あるいはそれらの組み合わせにより実施する事が出来る。この変換反応は、－ＳＯ$_2$ＮＲ^{1}Ｒ^{2}基の構造によってその難易度が異なり、したがって、－ＳＯ$_2$ＮＲ^{1}Ｒ^{2}基の構造によってその処理条件を選択する必要がある。その中でも、－ＮＲ^{1}Ｒ^{2}基がイミダゾリル基やピロリル基のような含窒素芳香族基である場合には、温和な温度条件下で、酸性雰囲気下等の条件で効率的に－ＳＯ$_3$Ｈ基への変換が達成されるので好ましい。

ｂ）弱酸性イオン交換ポリマーへの変換

Ｒ^{1}およびＲ^{2}の少なくとも一方がアルキル基または置換シリル基である、モノマー（１）から誘導されるフッ素化重合体は、下記のような酸、アルコール、水などのプロトン性化合物による処理により脱アルキル化または脱シリル化され、ＮＨ基含有ポリマーへ変換することが出来る。その結果得られる弱酸性のＮＨ基含有ポリマーは、前述の弱酸性イオン交換ポリマーと同様に各種の用途で使用することが出来る。

<－ＳＯ２ＮＨ－基への変換の例>

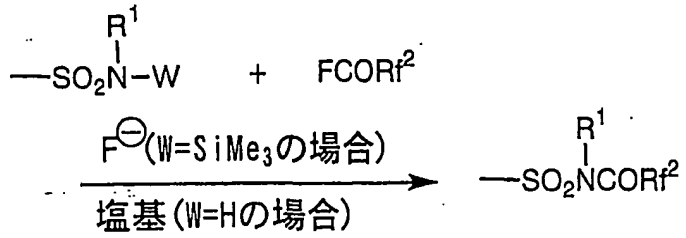


（式中、Ｒ１は上記式（１）において定義した通りである。）

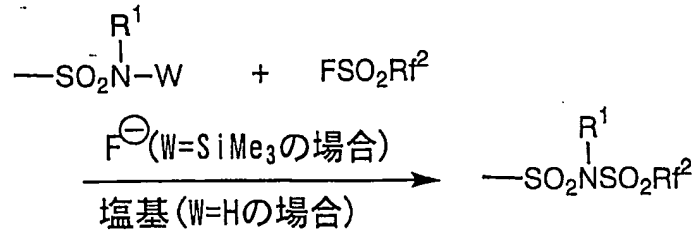
ｃ）その他のポリマー変性

Ｒ１およびＲ２の少なくとも一方が水素原子あるいは置換シリル基であるモノマー（１）から誘導されるフッ素化重合体は、高反応性のＮ－Ｈ基あるいはＮ－Ｓｉ結合を有しているので、それらの反応性を利用して各種物質と反応させてポリマー構造を変性させる事も出来る。また、－ＮＲ１Ｒ２基がイミダゾリル基やピロリル基のような含窒素芳香族基である場合には、塩化水素（ＨＣｌ）で代表される各種の活性水素含有化合物（酸性物質）と反応させることで容易に他の官能基に変換することができる。

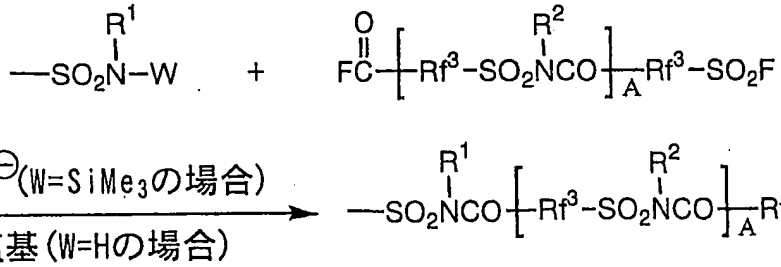
<ビススルホニルイミド基、スルホニルカルボニルイミド基への変換の例>



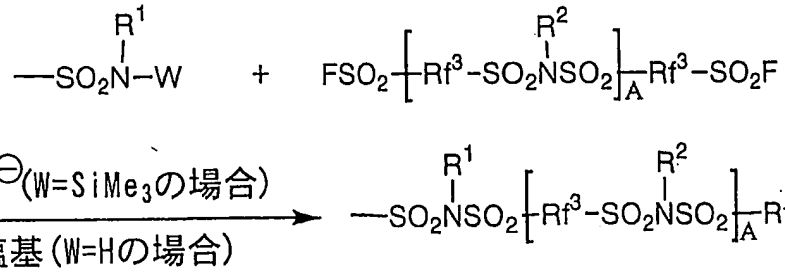
（３２）



（３３）



（３４）



（３５）

（式中、

Ｒ１およびＲ２は各々独立に上記式（１）において定義した通りであり；

Ｒｆ２は各々独立に炭素数１～１５、好ましくは１～８、

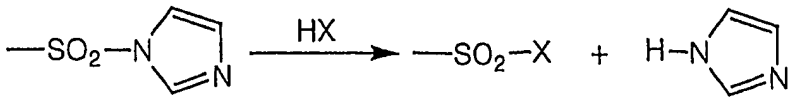
特に好ましくは１～４のパーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基またはパーフルオロポリオキシアルキレン基であり；

Ｒｆ[3]は各々独立に炭素数１～１５、好ましくは１～８、特に好ましくは１～４のパーフルオロアルキレン基、パーフルオロオキシアルキレン基またはパーフルオロポリオキシアルキレン基であり；

Ａは各々独立に０～２０、好ましくは０～５、特に好ましくは０～２の整数である。）

尚、上記式（３２）～（３５）における反応生成物中のＮ－Ｒ[1]基は、Ｒ[1]がアルキル基の場合には、これらの部位は酸触媒との接触や加熱等による脱アルキル化反応により、容易にＮ－Ｈ基に変換できる。

＜イミダゾール誘導体の反応例＞



（式中、ＨＸは、塩化水素などの活性水素含有化合物（酸性物質）を表す。）

また、本発明のモノマー（１）における－ＳＯ$_2$ＮＲ[1]Ｒ

^{2}基も、必要に応じて上記のｂ）およびｃ）に記載されている各種の変換反応を利用して他の官能基に変換して使用することが出来る。

以上のように、本発明のパーフルオロビニルモノマー（１）は、燃料電池用の高耐熱性高分子固体電解質（隔膜）等、各種の機能性材料の原料として用いることができ、極めて有用である。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例、比較例および参考例によって本発明を更に詳細に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

実施例、比較例および参考例において、種々の物性は次の方法により測定した。

1．フッ素－19およびプロトン核磁気共鳴（^{19}F－および^{1}H－NMR）スペクトル

モノマーの^{19}F－NMRスペクトルは、測定装置として日本国日本電子製Ｌａｍｂｄａ－４００型またはＧＳＸ－４００型核磁気共鳴装置、溶媒として重クロロホルム、基準物質としてフレオン－１１（$CFCl_3$）を用いて得た。

モノマーの^{1}H－NMRスペクトルは、測定装置として日本国日本電子製Ｌａｍｂｄａ－４００型またはＧＳＸ－４００型核磁気共鳴装置、溶媒として重クロロホルム、基準物質としてテトラメチルシラン（ＴＭＳ）またはクロロホルム（上記重クロロホルムに含まれている）を用いて得た。

なお、モノマーのＮＭＲスペクトルは二重試料管を用いて測定した。

ポリマーの固体^{19}F－NMRスペクトルは、測定装置としてドイツ国ＢＲＵＫＥＲ　ＢＩＯＳＰＩＮ社製ＤＳＸ－４

００型核磁気共鳴装置、基準物質としてフレオン－１１３（$CFCl_2CF_2Cl$）を用い、マジックアングルスピニング（ＭＡＳ）法によって得た。

２．赤外吸収スペクトル

赤外吸収（ＩＲ）スペクトルは、測定装置として米国Ｐｅｒｋｉｎ Ｅｌｍｅｒ社製ＦＴ－ＩＲスペクトロメーター ２０００ＦＴ－ＩＲ、または米国ＢＩＯ－ＲＡＤ社製ＦＴ－ＩＲスペクトロメーター ＦＴＳ－６０００を用い、透過法（試料：窓板に直接塗布（ｎｅａｔ）、ＫＢｒ錠剤法またはフィルム法）または全反射法にて測定した。

３．ガスクロマトグラフィー（ＧＣ）

以下の装置および条件で行った。

装置 ：米国ＨＥＷＬＥＴＴ ＰＡＣＫＡＲＤ社製５８９０ シリーズＩＩ

カラム：米国Ｊ＆Ｗ Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ社製

キャピラリーカラム ＤＢ－１

（内径０．２５ｍｍ、長さ３０ｍ、膜厚１μｍ）

キャリアガス：Ｈｅ

検出 ：ＦＩＤ

４．ガスクロマトグラフィー－マススペクトル（ＧＣ－Ｍ

S）

以下の装置および条件で行った。

装置　：日本国日本電子製Ａｕｔｏｍａｓｓ－Ｓｕｎ

カラム：米国Ｊ&Ｗ Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ社製

キャピラリーカラム　ＤＢ－１

（内径０．２５ｍｍ、長さ３０ｍ、膜厚１μｍ）

キャリアガス：Ｈｅ

５．引張弾性率

試料（共重合体膜）を約３０ｍｍ×３ｍｍの長方形に切断したものを試験片とし、動的粘弾性測定装置ＲＨＯＶＩＢＲＯＮ　ＤＤＶ－０１ＦＰ（登録商標）（日本国エーアンドデイ（株）製）を用いて、室温～３００℃、周波数３５Ｈｚの条件下で測定した。

６．メルトインデックス（ＭＩ）

米国Ｄｙｎｉｓｃｏ社製Ｄ４００２を用い、温度２７０℃、荷重２．１６ｋｇ、オリフィス径２．０９ｍｍの条件下で測定した。

実施例１

（Ｉ）中和反応

３１．８ｇの炭酸ナトリウムと１５０ｍｌのアセトニトリ

ルからなるスラリー中に、窒素気流下、室温で、下記式：

$CF_3CF(COF)OCF_2CF_2SO_2F$

で表わされる化合物１０３．８ｇを滴下し、得られた混合物を室温で１時間、４０℃で１時間撹拌することにより反応を行った。得られた反応混合物を濾過することにより、反応で生成した沈殿を除去した後、減圧下で溶媒を留去することにより、９６．０ｇの白色固体を得た。^{19}F－ＮＭＲスペクトルから、この固体は下記式：

$CF_3CF(CO_2Na)OCF_2CF_2SO_2F$

で表わされるカルボン酸ナトリウム塩であることが確認された。

^{19}F－ＮＭＲ：δ（ｐｐｍ）－１２５．５（１Ｆ）、－１１２．７（２Ｆ）、－８２．９（３Ｆ）、－８１．７，－７９．７（２Ｆ）、４３．７（１Ｆ）

（ＩＩ）アミド化反応

１１．０ｇのジエチルアミンを１５０ｍｌの無水テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）に溶かした溶液を－７８℃に冷却し、窒素気流下、ｎ－ブチルリチウム（ＢｕＬｉ）のｎ－ヘキサン溶液（１．６モル／リットル）１００ｍｌを滴下して－７８℃で１時間撹拌し、得られた溶液に、５４．９ｇの上記カルボン酸ナトリウム塩を１５０ｍｌの無水ＴＨＦに溶かした溶液を－７８℃で滴下した。得られた混合物を室温まで昇温

後、室温で5時間撹拌することにより反応を行った。得られた反応混合物を濾過することにより、反応で生成した沈殿を除去した後、減圧下で溶媒を留去し、残渣を70℃で真空乾燥して、63．6gの黄色固体を得た。^{19}F－NMRスペクトルおよびIRスペクトルから、この固体は下記式：

$CF_3CF(CO_2Na)OCF_2CF_2SO_2N(C_2H_5)_2$

で表わされるスルホンアミドであることが確認された。

^{19}F－NMR：δ（ppm）－125．2（1F）、－116．1（2F）、－82．2（3F）、－82（1F）、－79（1F）

IR（KBr）：2990、1695、1382、1223、1162cm^{-1}

（III）脱炭酸－ビニル化反応

蒸留ヘッドを取り付けたフラスコに、上記工程（II）で得られたスルホンアミド20．4gを入れ、8×10^{-3}MPaの圧力下200℃で加熱し、発生する蒸気を凝縮し留出液として回収することにより、11．2gの淡黄色液体を得た。^{19}F－および^{1}H－NMRスペクトル、IRスペクトルおよびGC－MSから、この液体の主成分は下記式：

$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2N(C_2H_5)_2$

で表わされるパーフルオロビニルエーテルであることが確認された。

^{19}F－NMR：δ（ppm）－137（1F）、－124（1F）、－117．6（2F）、－116（1F）、－85．3（2F）

^{1}H－NMR：δ（ppm）1．27（3H）、3．3～3．7（2H）

IR（neat）：2988、1390、1215、1166cm^{-1}

EI－MS：m／z　136、100、97、81、44、29

また、上記の液体は下記式：

$CF_3CHFOCF_2CF_2SO_2N(C_2H_5)_2$

で表わされるプロトン付加体を少量含むことも確認された（パーフルオロビニルエーテル：プロトン付加体＝94：6）が、環化反応生成物は含んでいなかった。

実施例2

ガス導入管を有するステンレス製200ml耐圧容器に、実施例1で得られたパーフルオロビニルエーテル（再蒸留により精製したもの）7．5g、22gのHFC43－10mee及び$(CF_3CF_2CF_2COO)_2$（重合開始剤）の5％HFC43－10mee溶液2．2gを入れ、容器内を充分に窒素置換した後、ガス導入管よりテトラフルオロエチ

レン（ＴＦＥ）を容器内に導入し、容器の内圧を０．５ＭＰａまで上昇させた。その後、内圧が０．５ＭＰａに保たれるよう適宜ＴＦＥを導入しながら、撹拌下２５℃で３．５時間反応を行った。

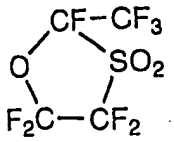
その後、ＴＦＥの導入を停止し、圧力を常圧に戻した後、得られた反応混合物（白濁した液体）にメタノールを加え、析出した固体を濾過により回収し、メタノールで洗浄した後乾燥して、０．７ｇの白色固体を得た。

^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルより、この固体は実施例１で得られたパーフルオロビニルエーテルに由来するモノマー単位（スルホンアミド単位）およびＴＦＥに由来するモノマー単位（ＴＦＥ単位）を含む共重合体であり、スルホンアミド単位とＴＦＥ単位の存在比（モル比）は１：８であることが確認された。

また、この共重合体を２５０℃にてプレス成形することにより、共重合体膜を得ることができた。

比較例１

蒸留ヘッドを取り付けたフラスコに、実施例１の工程（Ｉ）で合成したカルボン酸ナトリウム塩２．０ｇを入れ、常圧下２００℃で加熱し、発生する蒸気を凝縮し留出液として回収することにより、０．８ｇの無色液体を得た。^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルから、この液体は下記式：



で表わされる環化反応生成物であることが確認された。

^{19}F－ＮＭＲ：δ（ｐｐｍ）－１２５（１Ｆ）、－１２０（１Ｅ）、－１１５．３（１Ｆ）、－９０（１Ｆ）、－８０．５（３Ｆ）、－７８（１Ｆ）

またこの液体には、実施例１で得られたパーフルオロビニルエーテルは全く含まれていなかった。

実施例３

（Ｉ）アミド化反応

ジメチルアミンのＴＨＦ溶液（２モル／リットル）１３．７ｍｌを６０ｍｌのＴＨＦで希釈した溶液を－７８℃に冷却し、窒素気流下、ｎ－ＢｕＬｉのｎ－ヘキサン溶液（１．６モル／リットル）１８．８ｍｌを滴下して－７８℃で１時間撹拌し、得られた溶液に、実施例１の工程（ＩＩ）で得られたカルボン酸ナトリウム塩１０ｇを４０ｍｌの無水ＴＨＦに溶かした溶液を－７８℃で滴下した。得られた混合物を室温まで昇温後、室温で５時間撹拌することにより反応を行った。得られた反応混合物を濾過することにより、反応で生成した沈殿を除去した後、減圧下で溶媒を留去し、残渣を７０℃で

真空乾燥して、１０．９ｇの黄色固体を得た。^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルから、この固体は下記式：

$CF_3CF(CO_2Na)OCF_2CF_2SO_2N(CH_3)_2$

で表わされるスルホンアミドであることが確認された。

^{19}Ｆ－ＮＭＲ：δ（ｐｐｍ）－１２５．８（１Ｆ）、－１１５．２（２Ｆ）、－８２．１（３Ｆ）、－８２（１Ｆ）、－８０（１Ｆ）

（ＩＩ）脱炭酸－ビニル化反応

蒸留ヘッドを取り付けたフラスコに、上記工程（Ｉ）で得られたスルホンアミド２．０ｇを入れ、4×10^{-3}ＭＰａの圧力下２５０℃で加熱し、発生する蒸気を凝縮し留出液として回収することにより、０．７７ｇの淡黄色液体を得た。^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルから、この液体の主成分は下記式：

$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2N(CH_3)_2$

で表わされるパーフルオロビニルエーテルであることが確認された。

^{19}Ｆ－ＮＭＲ：δ（ｐｐｍ）－１３７（１Ｆ）、－１２４（１Ｆ）、－１１６．７（２Ｆ）、－１１６（１Ｆ）、－８５．８（２Ｆ）

また、上記の液体は下記式：

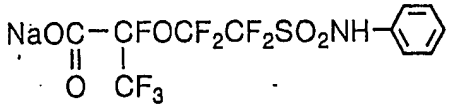
$CF_3CHFOCF_2CF_2SO_2N(CH_3)_2$

で表わされるプロトン付加体を少量含むことも確認された（パーフルオロビニルエーテル：プロトン付加体＝89：11）が、環化反応生成物は含んでいなかった。

実施例4

（I）アミド化反応

ジメチルアミンのTHF溶液に代えて2.54gのアニリンを用いた以外は、実施例3の工程（I）と同様の操作を行い、13.0gの黄色固体を得た。^{19}F－NMRスペクトルから、この固体は下記式：



で表わされるスルホンアミドであることが確認された。

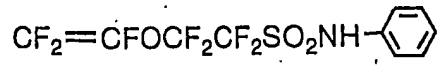
^{19}F－NMR：δ（ppm）－131.2（1F）、－115.5（2F）、－86（1F）、－82.3（3F）、－75（1F）

（II）脱炭酸－ビニル化反応

上記工程（I）で得られたスルホンアミド2.0gを10mlのジグライムに溶解し、得られた溶液を窒素気流下150℃で加熱した。得られた反応混合物をGCで分析したとこ

ろ２種類の生成物が確認されたが、これらはいずれも比較例１で得られた環化反応生成物ではなかった。

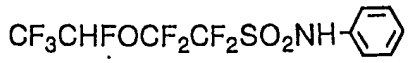
反応混合物中の溶媒を減圧で留去した後、残液を減圧蒸留して、０．４ｇの黄色液体を得た。^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルから、この液体の主成分は下記式：



で表わされるパーフルオロビニルエーテルであることが確認された。

^{19}Ｆ－ＮＭＲ：δ（ｐｐｍ）－１３６（１Ｆ）、－１２２（１Ｆ）、－１１４．８（２Ｆ）、－１１３（１Ｆ）、－８３．７（２Ｆ）

また、上記の液体は下記式：



で表わされるプロトン付加体を少量含むことも確認されたが、環化反応生成物は含んでいなかった。

実施例５

（Ｉ）アミド化反応

ジメチルアミンのＴＨＦ溶液に代えて２．０ｇのｔ－ブチルアミンを用いた以外は、実施例３の工程（Ｉ）と同様の操作を行い、１１．３ｇの黄色固体を得た。^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルから、この固体は下記式：

$CF_3CF(CO_2Na)OCF_2CF_2SO_2NH^tBu$

（式中；^{t}Ｂｕはｔ－ブチル基を表わす。以後も同様。）

で表わされるスルホンアミドであることが確認された。

^{19}Ｆ－ＮＭＲ：δ（ｐｐｍ）－１３１．２（１Ｆ）、－１１６（２Ｆ）、－８６（１Ｆ）、－８２．４（３Ｆ）、－７６（１Ｆ）

（ＩＩ）脱炭酸－ビニル化反応

実施例３の工程（Ｉ）で得られたスルホンアミド２．０ｇに代えて、上記工程（Ｉ）で得られたスルホンアミド２．２ｇを用いた以外は、実施例３の工程（ＩＩ）と同様の操作を行い、０．５７ｇの淡黄色液体を得た。^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルから、この液体の主成分は下記式：

$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2NH^tBu$

で表わされるパーフルオロビニルエーテルであることが確認された。

^{19}Ｆ－ＮＭＲ：δ（ｐｐｍ）－１３６（１Ｆ）、－１２２（１Ｆ）、－１１６．３（２Ｆ）、－１１５（１Ｆ）、－８３．９（２Ｆ）

また、上記の液体は下記式：

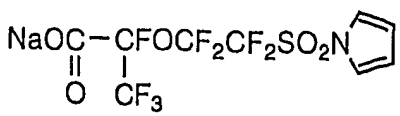
$CF_3CHFOCF_2CF_2SO_2NH^tBu$

で表わされるプロトン付加体を少量含むことも確認されたが、環化反応生成物は含んでいなかった。

実施例6

水素化ナトリウム鉱油分散液（水素化ナトリウム含有率：60％）1．7gを、窒素気流下n－ヘキサンで洗浄して鉱油を除去し、得られた水素化ナトリウム粉末に150mlの無水アセトニトリルを加え、得られた混合物を0℃に冷却し、2．7gのピロールを滴下した後、室温まで昇温して1時間撹拌し、ピロールナトリウムアミド溶液を得た。

得られた溶液を、実施例1の工程（II）で得られたカルボン酸ナトリウム塩15gを100mlの無水アセトニトリルに溶解した溶液に0℃で滴下した。得られた混合物を室温まで昇温後、室温で12時間撹拌することにより反応を行った。得られた反応混合物を濾過することにより、反応で生成した沈殿を除去した後、減圧下で溶媒を留去し、残渣を50℃で真空乾燥して、18．3gの褐色固体を得た。^{19}F－NMRスペクトルから、この固体は下記式：

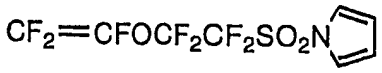


で表わされるスルホンアミドであることが確認された。

^{19}F－ＮＭＲ：δ（ｐｐｍ）－１２５．３（１Ｆ）、－１１５．１（２Ｆ）、－８２．３（３Ｆ）、－８１（１Ｆ）、－７９（１Ｆ）

（ＩＩ）脱炭酸－ビニル化反応

蒸留ヘッドを取り付けたフラスコに、上記工程（Ｉ）で得られたスルホンアミド２．１ｇを入れ、２．６×１０$^{-3}$ＭＰａの圧力下２３０℃で加熱し、発生する蒸気を凝縮し留出液として回収することにより、０．４ｇの淡黄色液体を得た。^{19}Ｆ－および^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルから、この液体の主成分は下記式：

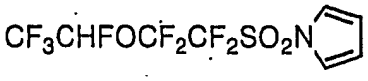


で表わされるパーフルオロビニルエーテルであることが確認された。

^{19}F－ＮＭＲ：δ（ｐｐｍ）－１３７（１Ｆ）、－１２２（１Ｆ）、－１１５．９（２Ｆ）、－１１５（１Ｆ）、－８４．５（２Ｆ）

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：δ（ｐｐｍ）６．４７（２Ｈ）、７．１３（２Ｈ）

また、上記の液体は下記式：



で表わされるプロトン付加体を少量含むことも確認されたが、環化反応生成物は含んでいなかった。

実施例7

（Ｉ）中和反応

下記式：

$$CF_3CF(COF)OCF_2CF_2SO_2F$$

で表わされる化合物１０３．８ｇに代えて、下記式：

$$CF_3CF(COF)OCF_2CF_2CF_2SO_2F$$

で表わされる化合物２０．０ｇを用いた以外、実施例１の工程（Ｉ）と同様の操作を行い、白色固体を得た。機器分析の結果、この固体は下記式：

$$CF_3CF(CO_2Na)OCF_2CF_2CF_2SO_2F$$

で表わされるカルボン酸ナトリウム塩であることが確認された。

（ＩＩ）アミド化反応

実施例１の工程（Ｉ）で得られたカルボン酸ナトリウム塩

５４．９ｇに代えて、上記工程（Ｉ）で得られたカルボン酸ナトリウム塩１５．０ｇを用いた以外、実施例１の工程（Ｉ）と同様の操作を行い、黄色固体を得た。機器分析の結果、この固体は下記式：

$CF_3CF(CO_2Na)OCF_2CF_2CF_2SO_2N(C_2H_5)_2$

で表わされるスルホンアミドであることが確認された。

（ＩＩＩ）脱炭酸－ビニル化反応

実施例１の工程（ＩＩ）で得られたスルホンアミド２０．４ｇに代えて、上記工程（ＩＩ）で得られたスルホンアミド１１．４ｇを用いた以外、実施例１の工程（ＩＩＩ）と同様の操作を行い、淡黄色液体を得た。機器分析の結果、この液体の主成分は下記式：

$CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2SO_2N(C_2H_5)_2$

で表わされるパーフルオロビニルエーテルであることが確認された。

また、上記の液体は下記式：

$CF_3CHFOCF_2CF_2CF_2SO_2N(C_2H_5)_2$

で表わされるプロトン付加体を少量含むことも確認されたが、環化反応生成物は含んでいなかった。

実施例８

（Ｉ）アミド化反応

実施例１の工程（ＩＩ）で得られたカルボン酸ナトリウム塩５４．９ｇを１５０ｍｌの無水ＴＨＦに溶かし、得られた溶液を０℃に冷却し、ナトリウムヘキサメチルジシラジドのＴＨＦ溶液（１Ｍ）１５０ｍｌを滴下し、得られた混合物を室温まで昇温後、１２時間撹拌することにより反応を行った。得られた反応混合物を濾過することにより、反応で生成した沈殿を除去した後、減圧下で溶媒を留去し、残渣を８０℃で真空乾燥して、６７．５ｇの黄褐色固体を得た。機器分析の結果、この固体はスルホンアミド構造を有する化合物であり、出発物質であるカルボン酸ナトリウム塩を含まないことが確認された。

（ＩＩ）脱炭酸－ビニル化反応

上記工程（Ｉ）で得られた化合物６６ｇを３００ｍｌのジグライムに溶解し、得られた溶液を窒素気流下１５０℃で１時間加熱した。得られた反応混合物を^{19}Ｆ－ＮＭＲで分析したところ、パーフルオロビニル基を有する生成物２種類（いずれも未同定）の存在が確認された。

反応混合物中の溶媒を減圧で留去した後、残液に水を加え、さらに塩酸で酸性にしてからＨＦＣ４３－１０ｍｅｅで抽出した。得られた抽出物中の溶媒を減圧下で留去した後、残液を圧力１．３×１０$^{-3}$ＭＰａで減圧蒸留し、沸点１３０～

１３３℃の留分を回収することにより、２１．１ｇの微黄色液体を得た。^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルおよびＧＣ－ＭＳから、この液体の主成分は下記式：

$$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2NH_2$$

で表わされるパーフルオロビニルエーテルであることが確認された。

^{19}Ｆ－ＮＭＲ：δ（ｐｐｍ）－１３７（１Ｆ）、－１２４（１Ｆ）、－１１８．６（２Ｆ）、－１１６（１Ｆ）、－８４．８（２Ｆ）

ＥＩ－ＭＳ：ｍ／ｚ　１８０、１００、９７、８１、８０、６４、１６

また、上記の液体は下記式：

$$CF_3CHFOCF_2CF_2SO_2NH_2$$

で表わされるプロトン付加体を少量含むことも確認されたが、環化反応生成物は含んでいなかった。

実施例９

実施例８の工程（ＩＩ）における残液の減圧蒸留を行わないこと以外は、実施例８の工程（Ｉ）～（ＩＩ）と同様の操作を行い、残液を得た。この残液は主として実施例８で得られたパーフルオロビニルエーテルからなるが、実施例８で述べたプロトン付加体等の不純物を含んでいる。

この残液４４ｇにヘキサメチルジシラザン７０ｇを加えて１００℃で２時間反応させ、得られた反応混合物中の未反応のヘキサメチルジシラザンを留去した後、残液を圧力３．９×10^{-4}ＭＰａで減圧蒸留し、沸点１１５～１１８℃の留分を回収することにより、１７．９ｇの淡黄色液体を得た。^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルおよびＧＣ－ＭＳから、この液体は下記式：

$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2NHSiMe_3$

で表わされるパーフルオロビニルエーテルであることが確認された。

^{19}Ｆ－ＮＭＲ：δ（ｐｐｍ）－１３６（１Ｆ）、－１２３．５（１Ｆ）、－１１７．６（２Ｆ）、－１１６（１Ｆ）、－８４．０（２Ｆ）

実施例１０

（Ｉ）$CF_3CHFOCF_2CF_2SO_2F$の合成

蒸留ヘッドを取り付けたフラスコを用い、炭酸ナトリウム１３５ｇと５００ｍｌのジグライムからなるスラリー中に、室温で、下記式：

$CF_3CF(COF)OCF_2CF_2SO_2F$

で表わされる化合物（実施例１の工程（Ｉ）で用いたものと同じ）４００ｇを滴下し、得られた混合物を室温で１時間、４０℃で１時間撹拌することにより反応を行った。得られた

反応混合物に２１ｍｌの水を加えて１００℃に加熱し、発生する蒸気を凝縮して留出液として回収し、水で洗浄した後乾燥し、１７６ｇの無色液体を得た。^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルから、この液体は下記式：

$$CF_3CHFOCF_2CF_2SO_2F$$

で表わされる化合物であることが確認された。

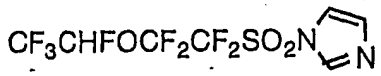
^{19}Ｆ－ＮＭＲ：δ（ｐｐｍ）－１４７．９（１Ｆ）、－１１４．２（２Ｆ）、－８６．５（３Ｆ）、－８７．０、－８４．６（２Ｆ）、４２．７（１Ｆ）

（ＩＩ）アミド化反応

水素化ナトリウム鉱油分散液（水素化ナトリウム含有率：６０％）２５ｇを窒素気流下ｎ－ヘキサンで洗浄して鉱油を除去し、得られた水素化ナトリウム粉末に３００ｍｌの無水ジメトキシエタンを加え、得られた混合物を０℃に冷却し、３８．５ｇのイミダゾールを２００ｍｌのジメトキシエタンに溶かした溶液を滴下した後、室温まで昇温して１時間撹拌し、イミダゾールナトリウムアミド溶液を得た。

得られた溶液を０℃に冷却し、上記工程（Ｉ）で得られた化合物１７０ｇを滴下した。得られた混合物を室温まで昇温後、室温で１２時間撹拌することにより反応を行った。得られた反応混合物に少量の水を加え、ジメトキシエタンを減圧で留去し、残液に少量の水を加え、ＨＦＣ４３－１０ｍｅｅ

で抽出した。得られた抽出液を希ＮａＯＨ水溶液で洗浄し、乾燥した後、溶媒を留去し、残液を圧力３．９×１０$^{-4}$ＭＰａで減圧蒸留し、沸点６４～６６℃の留分を回収することにより１１２ｇの無色液体を得た。^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルおよびＧＣ－ＭＳから、この液体は下記式：



で表わされるスルホンアミドであることが確認された。

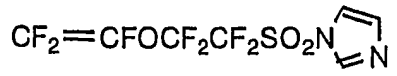
^{19}Ｆ－ＮＭＲ：δ（ｐｐｍ）－１４８．０（１Ｆ）、－１１５．５（２Ｆ）、－８６．０（３Ｆ）、－８４．５、－８３．０（２Ｆ）

（ＩＩＩ）ビニル化反応（脱フッ化水素反応）

ヘキサメチルジシラザン１４５ｍｌを５００ｍｌの無水ＴＨＦに溶解した溶液を－７８℃に冷却し、窒素気流下、ｎ－ＢｕＬｉのｎ-ヘキサン溶液（１．６Ｍ）４３１ｍｌを滴下した。得られた混合物を－７８℃で３０分間撹拌してリチウムヘキサメチルジシラジド溶液を得た。

得られた溶液を０℃まで昇温し、上記工程（ＩＩ）で得られたスルホンアミド１０４．４ｇを２００ｍｌのＴＨＦに溶解した溶液を滴下し、得られた混合物を０℃で１時間撹拌することにより反応を行った。

得られた反応混合物に少量の水を加え、ＴＨＦを留去し、残液に少量の水およびＨＦＣ４３－１０ｍｅｅを加え、得られた混合物を濾過して不溶物を除き、有機相を乾燥後、溶媒を留去し、残液を圧力３．９×１０$^{-4}$ＭＰａで減圧蒸留し、沸点６０～６２℃の留分を回収することにより５７．６ｇの無色液体を得た。^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルおよびＧＣ－ＭＳから、この液体は下記式：



で表わされるパーフルオロビニルエーテルであることが確認された。

^{19}Ｆ－ＮＭＲ：δ（ｐｐｍ）－１３７．８（１Ｆ）、－１２３．０（１Ｆ）、－１１５．７（２Ｆ）、－１１５．５（１Ｆ）、－８４．５（２Ｆ）

実施例１１

実施例１０の工程（ＩＩＩ）において、ヘキサメチルジシラザン１４５ｍｌに代えてジイソプロピルアミン９６ｍｌを用い、リチウムヘキサメチルジシラジド溶液に代えてリチウムジイソプロピルアミド溶液を調製した以外、実施例１０と同様の操作を行った。その結果、実施例１０において得られたものと同じパーフルオロビニルエーテルが得られた。

実施例１２

実施例３で得られたパーフルオロビニルエーテルおよびプロトン付加体の混合物（パーフルオロビニルエーテル：プロトン付加体＝８９：１１）０．７ｇを１０ｍｌのＴＨＦに溶解し、得られた溶液に、窒素気流下、０℃で、ナトリウムヘキサメチルジシラジドのＴＨＦ溶液（１Ｍ）を１．５ｍｌ滴下し、得られた混合物を室温まで昇温して１２時間撹拌することにより反応を行った。

得られた反応混合物をＧＣで分析したところ、プロトン付加体は消失していた。また、この反応混合物を^{19}Ｆ－ＮＭＲで分析したところ、パーフルオロビニルエーテルのみが含まれていることが確認された。

実施例１３

実施例１で得られたパーフルオロビニルエーテル７．５ｇに代えて実施例５で得られたパーフルオロビニルエーテル１５ｇを用いた以外は、実施例２と同様に重合反応を行った。

得られた反応混合物にメタノールを加え、析出した固体を回収し、洗浄、乾燥して１．５ｇの白色固体を得た。

^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルより、この固体は実施例５で得られたパーフルオロビニルエーテルに由来するモノマー単位（スルホンアミド単位）およびＴＦＥに由来するモノマー単

位（ＴＦＥ単位）を含む共重合体であり、スルホンアミド単位とＴＦＥ単位の存在比（モル比）は１：４であることが確認された。

実施例１４

ヘキサメチルジシラザン２０６ｇを７００ｍｌの無水ＴＨＦに溶解した溶液を－７８℃に冷却し、窒素気流下、ｎ－ＢｕＬｉのｎ－ヘキサン溶液（１．６Ｍ）８００ｍｌを滴下した。得られた混合物を－７８℃で３０分間撹拌してリチウムヘキサメチルジシラジド溶液を得た。

得られた溶液を０℃まで昇温し、実施例１０の工程（Ｉ）で得られた化合物１７０ｇを滴下し、得られた混合物を０℃で１時間撹拌することにより反応を行った。

得られた反応混合物に少量の水を加えた後、ＴＨＦを留去し、残液に希塩酸を加えて酸性にし、ＨＦＣ４３－１０ｍｅｅで抽出した。抽出液を乾燥後、溶媒を留去し、残液を圧力０．４ｋＰａで減圧蒸留し、沸点８７℃の留分を回収することにより１１５ｇの無色液体を得た。この液体の^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルは、実施例８で得られたパーフルオロビニルエーテルの^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルと一致した。また、この液体は実施例８で述べたプロトン付加体を含んでいなかった。

実施例１５

実施例１で得られたパーフルオロビニルエーテル７．５ｇに代えて実施例１４で得られたパーフルオロビニルエーテル８ｇを用いた以外は、実施例２と同様に重合反応を行った。

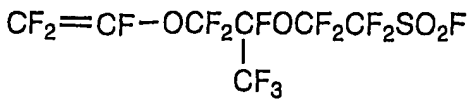
得られた反応混合物にメタノールを加えた後、溶媒と未反応のモノマーを減圧留去し、析出した固体を回収し、洗浄、乾燥して０．８ｇの淡褐色固体を得た。

^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルより、この固体は実施例１４で得られたパーフルオロビニルエーテルに由来するモノマー単位（スルホンアミド単位）およびＴＦＥに由来するモノマー単位（ＴＦＥ単位）を含む共重合体であり、スルホンアミド単位とＴＦＥ単位の存在比（モル比）は１：４であることが確認された。

実施例１６

（Ｉ）３元共重合体膜の製造

ガス導入管を有するステンレス製２００ｍｌ耐圧容器に、下記式：



で表わされるモノマー（以降「SO_2Fモノマー」と称する）１６ｇ、実施例１４で得られたパーフルオロビニルエー

テル４ｇ、４０ｇのＨＦＣ４３－１０ｍｅｅおよび重合開始剤として（$CF_3CF_2CF_2COO)_2$の５％ＨＦＣ４３－１０ｍｅｅ溶液０．８５ｇを入れ、容器内を充分に窒素置換した後、ガス導入管よりテトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）を容器内に導入し、容器の内圧を０．３ＭＰａまで上昇させた。その後、内圧が０．３ＭＰａに保たれるよう適宜ＴＦＥを導入しながら、撹拌下２５℃で４．５時間反応を行った。

その後、ＴＦＥの導入を停止し、圧力を常圧に戻した後、得られた反応混合物（白色ゲル状）にメタノールを加え、析出した固体を濾過により回収し、洗浄した後乾燥して、６．５ｇの白色固体を得た。

^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルより、この固体は実施例１４で得られたパーフルオロビニルエーテルに由来するモノマー単位（スルホンアミド単位）、上記SO_2Fモノマーに由来するモノマー単位（SO_2F単位）およびＴＦＥに由来するモノマー単位（ＴＦＥ単位）を含む３元共重合体であり、スルホンアミド単位、SO_2F単位およびＴＦＥ単位の存在比（モル比）は０．２：１．０：５．３であることが確認された。またこの固体のＩＲスペクトルにおいて、スルホンアミド基に基づくピーク（３３９１、３３０６および１５４４cm^{-1}）が確認された。

得られた３元共重合体を２７０℃でプレス成形することにより、無色透明な３元共重合体膜（膜厚８２μｍ）を得るこ

とができた。

（ＩＩ）高分子固体電解質膜の製造

上記工程（Ｉ）で得られた３元共重合体膜を、トリエチルアミンのジオキサン溶液（ジオキサン：トリエチルアミン＝５：３（容量比））中に浸漬して３時間加熱還流した後、洗浄、乾燥（以降、この処理を「変性処理」と称する）して変性３元共重合体膜を得た。

得られた変性３元共重合体膜を、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）と水の混合溶媒に水酸化カリウム（ＫＯＨ）を溶解した溶液（ＫＯＨ：ＤＭＳＯ：水＝３：６：１１（重量比））に９０℃で１時間浸漬し、水洗し、乾燥した。この膜のＩＲスペクトルにおいて、１３５０ｃｍ$^{-1}$にビススルホニルイミド基に由来するピークが観測された。

その後、４Ｎ硫酸に９０℃で１時間浸漬し、水洗、乾燥することにより、高分子固体電解質膜を得た。

得られた高分子固体電解質膜の引張弾性率は、１５０℃で１．２×１０^{8}ｄｙｎｅ／ｃｍ^{2}、３００℃で６．３×１０^{7}ｄｙｎｅ／ｃｍ^{2}であった。

実施例１７

（Ｉ）３元共重合体膜の製造

SO_2Fモノマーの量を２２．１ｇ、パーフルオロビニル

エーテルの量を０．１４ｇに変更した以外、実施例１６の工程（Ｉ）と同様に重合を行い、６．６ｇの白色固体を得た。

^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルより、この固体はSO_2F単位およびＴＦＥ単位を含み、SO_2F単位およびＴＦＥ単位の存在比（モル比）は１．０：４．５であることが確認された。

またＩＲスペクトルより、この固体はスルホンアミド単位を含み、その含有量はスルホンアミド単位、SO_2F単位およびＴＦＥ単位の合計量（ｍｏｌ）に対し０．８ｍｏｌ％であることが確認された。

以上のことから、得られた固体はスルホンアミド単位、SO_2F単位およびＴＦＥ単位を含む３元共重合体であることが確認された。

この３元共重合体のメルトインデックスは３．８であった（上記の共重合を４倍スケールで繰り返し、得られた３元共重合体のうち１１．３ｇを用いて測定）。

得られた３元共重合体を２７０℃でプレス成形することにより、無色透明な３元共重合体膜（膜厚８３μｍ）を得ることができた。

（ＩＩ）高分子固体電解質膜の製造

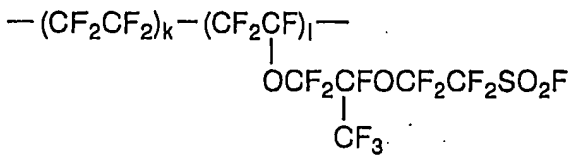
実施例１６の工程（Ｉ）で得られた３元共重合体膜に代えて上記工程（Ｉ）で得られた３元共重合体膜を用いる以外、実施例１６の工程（ＩＩ）と同様の操作を行い、高分子固体

電解質膜を得た。

得られた高分子固体電解質膜の引張弾性率は、１５０℃で８．６×１０^{7}ｄｙｎｅ／ｃｍ^{2}、３００℃で２．０×１０^{7}ｄｙｎｅ／ｃｍ^{2}であった。

比較例2

実施例１６の工程（Ｉ）で得られた３元共重合体膜に代えて下記式（３６）：



（３６）

で表わされる２元共重合体（ｋ：ｌ＝５：１）を製膜することにより得られた２元共重合体膜（膜厚４８μｍ）を用い、変性処理を行わなかった以外、実施例１６の工程（ＩＩ）と同様の操作を行い、高分子固体電解質膜を得た。

得られた高分子固体電解質膜のプロトン伝導率は、０．１０１Ｓ／ｃｍであった。

得られた高分子固体電解質膜の引張弾性率は、１５０℃で３．１×１０^{7}ｄｙｎｅ／ｃｍ^{2}であった。しかし、この高分子固体電解質膜は約１８０℃で溶融してしまうため、３００℃における引張弾性率の測定はできなかった。

また、実施例１６の工程（Ｉ）で得られた３元共重合体膜に代えて上記の２元共重合体膜を用いる以外、実施例１６の

工程（ＩＩ）と同様の操作を行い、高分子固体電解質膜を得た。

得られた高分子固体電解質膜の引張弾性率は、１５０℃で３．１×１０^{7}ｄｙｎｅ／ｃｍ^{2}であった。しかし、この高分子固体電解質膜もまた約１８０℃で溶融してしまうため、３００℃における引張弾性率の測定はできなかった。

比較例３

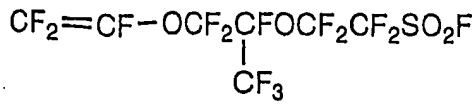
変性処理を行わなかった以外、実施例１６の工程（ＩＩ）と同様の操作を行い、高分子固体電解質膜を得た。

得られた高分子固体電解質膜の引張弾性率は、１５０℃で３．１×１０^{7}ｄｙｎｅ／ｃｍ^{2}であった。しかし、この高分子固体電解質膜は約２００℃で溶融してしまうため、３００℃における引張弾性率の測定はできなかった。

実施例１８

（Ｉ）臭素化反応

下記式（３７）：



（３７）

で表わされるスルホニルフルオリド５４ｇを４０ｍｌのＨＦＣ４３－１０ｍｅｅに溶解し、得られた溶液に、撹拌下室温

で、色が消えなくなるまで臭素を滴下し（１２ｇの臭素を使用）、得られた混合物を室温で１時間撹拌することにより反応を行った。

得られた反応混合物中の未反応の臭素および溶媒を留去し、残液を圧力６．７×１０^{3}Ｐａで減圧蒸留し、沸点１１０℃の留分を回収することにより６７ｇの液体を得た。^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルから、この液体は下記式（３８）：

$$CF_2Br-CFBr-OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}FOCF_2CF_2SO_2F \qquad (38)$$

で表わされる臭素付加体であることが確認された。

^{19}Ｆ－ＮＭＲ：δ（ｐｐｍ）－１４６．６（１Ｆ）、－１１４．０（２Ｆ）、－８７．５，－８３．６（２Ｆ）、－８１．５（３Ｆ）、－８１（２Ｆ）、－７３（１Ｆ）、－６５．０（２Ｆ）、４３．４（１Ｆ）

（ＩＩ）アミド化反応

上記工程（Ｉ）で得られた臭素付加体（３８）４０ｇを３０ｍｌのグライムに溶解し、得られた溶液に室温で２０ｇのジエチルアミンを滴下し、５０℃で５時間反応を行った。

得られた反応混合物を水中に注ぎ、ＨＦＣ４３－１０ｍｅｅで抽出し、得られた抽出液を希塩酸で洗浄後、溶媒を留去することにより、４１ｇの液体を得た。^{19}Ｆ－ＮＭＲスペ

クトルから、この液体は下記式（３９）：

$$CF_2Br-CFBr-OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}FOCF_2CF_2SO_2NEt_2 \qquad (39)$$

で表わされるスルホンアミドであることが確認された。

^{19}F－ＮＭＲ：δ（ｐｐｍ）－１４６．６（１Ｆ）、－１１７．４（２Ｆ）、－８７，－８３（２Ｆ）、－８１．２（３Ｆ）、－８０．６（２Ｆ）、－７２．７（１Ｆ）、－６４．８（２Ｆ）

（ＩＩＩ）ビニル化反応（脱ハロゲン反応）

上記工程（ＩＩ）で得られたスルホンアミド（３９）４０ｇを１６０ｇのジメチルホルムアミドに溶解し、得られた溶液に亜鉛粉末６．１ｇ（予め希塩酸で洗浄した後乾燥したもの）を加え、８０℃で２．５時間反応を行った。

得られた反応混合物を水中に注ぎ、ＨＦＣ４３－１０ｍｅｅで抽出し、得られた抽出液中の溶媒を留去し、残液を圧力４．０×10^2Ｐａで減圧蒸留し、沸点１２８℃の留分を回収することにより１５ｇの液体を得た。^{19}F－ＮＭＲスペクトルから、この液体は下記式（４０）：

$$CF_2=CF-OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}FOCF_2CF_2SO_2NEt_2 \qquad (40)$$

で表わされるパーフルオロビニルエーテルであることが確認された。

^{19}F－ＮＭＲ：δ（ｐｐｍ）－１４６．５（１Ｆ）、－１３７．９（１Ｆ）、－１２４．１（１Ｆ）、－１１７．９（２Ｆ）、－１１６．５（１Ｆ）、８６．７（２Ｆ）、－８１．８（３Ｆ）、－８０．７（２Ｆ）

実施例１９

ガス導入管を有するステンレス製２００ｍｌ耐圧容器に、実施例１８で得られたパーフルオロビニルエーテル（４０）（再蒸留により精製したもの）７．５ｇ、２２ｇのＨＦＣ４３－１０ｍｅｅ及び（$CF_3CF_2CF_2COO)_2$（重合開始剤）の５％ＨＦＣ４３－１０ｍｅｅ溶液２．２ｇを入れ、容器内を充分に窒素置換した後、ガス導入管よりＴＦＥを容器内に導入し、容器の内圧を０．４ＭＰａまで上昇させた。その後、内圧が０．４ＭＰａに保たれるよう適宜ＴＦＥを導入しながら、撹拌下２５℃で３．５時間反応を行った。

その後、ＴＦＥの導入を停止し、圧力を常圧に戻した後、得られた反応混合物（白濁した液体）にメタノールを加え、析出した固体を濾過により回収し、メタノールで洗浄した後乾燥して、１．２ｇの白色固体を得た。

^{19}F－ＮＭＲスペクトルより、この固体はパーフルオロビニルエーテル（４０）に由来するモノマー単位（スルホン

アミド単位）およびＴＦＥに由来するモノマー単位（ＴＦＥ単位）を含む共重合体であり、スルホンアミド単位とＴＦＥ単位の存在比（モル比）は１：４であることが確認された。

また、この共重合体を２５０℃にてプレス成形することにより、共重合体膜を得ることができた。

比較例４

実施例１８の工程（Ｉ）で用いたスルホニルフルオリド（３７）３ｇを３ｍｌのグライムに溶解し、得られた溶液に室温で２ｇのジエチルアミンを滴下したところ、発熱を伴う反応が起こり、固体（不溶物）を含む反応混合物が得られた。

得られた反応混合物をＧＣで分析した結果、反応混合物は複雑な混合物であり、目的のパーフルオロビニルエーテル（即ち、実施例１８で得られたパーフルオロビニルエーテル（４０））は極く少量しか含んでいないことが確認された。

実施例２０

（Ｉ）塩素化反応

下記式：

$$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$$

で表わされるスルホニルフルオリド１４ｇを４０ｍｌのＨＦＣ４３－１０ｍｅｅに溶解し、得られた溶液をガス導入管を有する反応器に入れ、撹拌下室温で、塩素ガスを吹き込むこ

とにより反応を行った。反応は、反応器内容物のガスクロマトグラムにおいて、上記スルホニルフルオリドに由来するピークが消失するまで継続した。

得られた反応混合物中の溶媒を留去し、残液を減圧蒸留することにより１５ｇの液体を得た。この液体の^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルが、文献（Ｊ．　Ｆｌｕｏｒｉｎｅ　Ｃｈｅｍ．，　５８，　５９（１９９２）（オランダ））に記載された数値と一致したことから、この液体は下記式：

$$CF_2ClCFClOCF_2CF_2SO_2F$$

で表わされる塩素付加体であることが確認された。

（ＩＩ）アミド化反応

上記工程（Ｉ）で得られた塩素付加体１３ｇを１５ｍｌのグライムに溶解し、得られた溶液に室温で７ｇのジエチルアミンを滴下し、５０℃で５時間反応を行った。

得られた反応混合物を水中に注ぎ、ＨＦＣ４３－１０ｍｅｅで抽出し、得られた抽出液を希塩酸で洗浄後、溶媒を留去することにより、１５ｇの液体を得た。機器分析の結果、この液体は下記式：

$$CF_2ClCFClOCF_2CF_2SO_2N(C_2H_5)_2$$

で表わされるスルホンアミドであることが確認された。

（ＩＩＩ）ビニル化反応（脱ハロゲン反応）

上記工程（ＩＩ）で得られたスルホンアミド１５ｇを６０ｇのジメチルホルムアミドに溶解し、得られた溶液に亜鉛粉末３．１ｇ（予め希塩酸で洗浄した後乾燥したもの）を加え、８０℃で２．５時間反応を行った。

得られた反応混合物を水中に注ぎ、ＨＦＣ４３－１０ｍｅｅで抽出し、得られた抽出液中の溶媒を留去し、残液を圧力４．０×10^3Ｐａで減圧蒸留し、沸点１３０℃の留分を回収することにより７．５ｇの液体を得た。^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルから、この液体は下記式：

$$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2N(C_2H_5)_2$$

で表わされるパーフルオロビニルエーテルであることが確認された。

^{19}Ｆ－ＮＭＲ：δ（ｐｐｍ）－１３７（１Ｆ）、－１２４（１Ｆ）、－１１７．６（２Ｆ）、－１１６（１Ｆ）、－８５．３（２Ｆ）

参考例１

水素化ナトリウム鉱油分散液（水素化ナトリウム含有率：６０％）２．５ｇを窒素気流下ｎ－ヘキサンで洗浄して鉱油

を除去し、得られた水素化ナトリウム粉末に３０ｍｌの無水ジメトキシエタンを加え、得られた混合物を０℃に冷却し、３．９ｇのイミダゾールを２０ｍｌのジメトキシエタンに溶かした溶液を滴下した後、室温まで昇温して１時間撹拌し、イミダゾールナトリウムアミド溶液を得た。

得られた溶液を、比較例２で用いた共重合体（３６）の粉末１ｇを無水ジオキサン中に分散させた分散液中に室温で滴下し、室温で４時間、次いで７０℃で８時間撹拌することにより反応を行った。

得られた反応混合物を濾過して固体を回収し、水、ジメトキシエタン、ＨＦＣ４３－１０ｍｅｅの順に洗浄してから乾燥することにより固体を得た。

得られた固体のＩＲスペクトルを、上記共重合体（３６）のＩＲスペクトルと比較したところ、後者において観測されるSO_2F基に基づくピークが前者では観測されず、代わりにスルホンアミド基に基づくピークが観測された。このことから、得られた固体においては上記共重合体（３６）のSO_2F基がイミダゾールによりアミド化されスルホンアミド基となっていることが確認された。以降この固体を「アミド化共重合体」と称する。

このアミド化共重合体を２８０℃にてプレス成形することにより、共重合体膜を得ることができた。

この共重合体膜を３ｃｍ×３ｃｍの正方形に切断し、３Ｎ

硫酸３０ｍｌ中に浸漬して９０℃で１時間浸漬し、水洗、乾燥することにより、高分子固体電解質膜を得た。

得られた高分子固体電解質膜のＩＲスペクトルは、比較例２で得られた高分子固体電解質膜のＩＲスペクトルと一致しており、またこのＩＲスペクトルにはアミド基に基づくピークが観測されなかった。このことから、得られた高分子固体電解質膜においては、スルホンアミド基が遊離スルホン酸基に変換されていることが確認された。

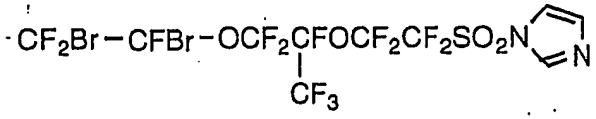
一方、共重合体（３６）を製膜することにより得られた２元共重合体膜（比較例２で用いたものと同じ）を、上記と同様に３Ｎ硫酸３０ｍｌ中に浸漬して９０℃で１時間浸漬した後、水洗、乾燥したが、２元共重合体膜中のSO_2Fは変化しなかった。

実施例２１

（Ｉ）アミド化反応

参考例１に記載の方法により得られたイミダゾールナトリウムアミド溶液を０℃に冷却し、実施例１８の工程（Ｉ）で得られた臭素付加体（３８）１０ｇを２０ｍｌのジメトキシエタンに溶解した溶液を滴下した。得られた混合物を室温まで昇温後、室温で１２時間撹拌することにより反応を行った。得られた反応混合物に少量の水を加え、ジメトキシエタンを減圧で留去し、残液に少量の水を加え、ＨＦＣ４３－１０ｍ

ｅｅで抽出した。得られた抽出液を水で洗浄した後乾燥し、溶媒を留去することにより１１ｇの液体を得た。^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルおよびＧＣ－ＭＳから、この液体は下記式（４１）：



（４１）

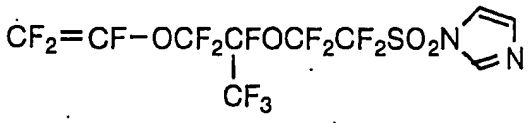
で表わされるスルホンアミドであることが確認された。

^{19}Ｆ－ＮＭＲ：δ（ｐｐｍ）－１４７（１Ｆ）、－１１７（２Ｆ）、－８７，－８３（２Ｆ）、－８１（３Ｆ）、－８０．５（２Ｆ）、－７３（１Ｆ）、－６５（２Ｆ）

（ＩＩ）ビニル化反応（脱ハロゲン反応）

上記工程（ＩＩ）で得られたスルホンアミド（４１）１０ｇを４０ｇのジメチルホルムアミドに溶解し、得られた溶液に亜鉛粉末１．５ｇ（予め希塩酸で洗浄した後乾燥したもの）を加え、８０℃で２．５時間反応を行った。

得られた反応混合物を水中に注ぎ、ＨＦＣ４３－１０ｍｅｅで抽出し、得られた抽出液中の溶媒を留去し、残液を圧力４．０×１０^{2}Ｐａで減圧蒸留し、沸点１４０～１５０℃の留分を回収することにより６ｇの液体を得た。^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルから、この液体は下記式（４２）：



（４２）

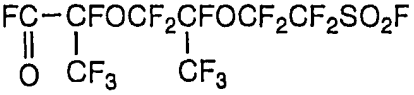
で表わされるパーフルオロビニルエーテルであることが確認された。

^{19}F－ＮＭＲ：δ（ｐｐｍ）－１４７（１Ｆ）、－１３８（１Ｆ）、－１２４（１Ｆ）、－１１８（２Ｆ）、－１１６．５（１Ｆ）、８６．５（２Ｆ）、－８２（３Ｆ）、－８１（２Ｆ）

実施例２２

（Ｉ）中和反応

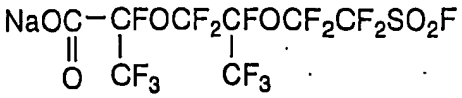
１０．６ｇの炭酸ナトリウムと５０ｍｌのアセトニトリルからなるスラリー中に、窒素気流下、室温で、下記式（４３）：



（４３）

で表わされる化合物５１．２ｇを滴下し、得られた混合物を室温で１時間、４０℃で１時間撹拌することにより反応を行った。得られた反応混合物を濾過することにより、反応で生成した沈殿を除去した後、減圧下で溶媒を留去することにより、５３．０ｇの白色固体を得た。機器分析の結果、この固

体は下記式（４４）：



（４４）

であることが確認された。

（ＩＩ）アミド化反応

上記工程（Ｉ）で得られたカルボン酸ナトリウム塩４７．９ｇを１００ｍｌの無水ＴＨＦに溶かし、得られた溶液を０℃に冷却し、ナトリウムヘキサメチルジシラジドのＴＨＦ溶液（１Ｍ）９０ｍｌを滴下し、得られた混合物を室温まで昇温後、１２時間撹拌することにより反応を行った。得られた反応混合物を濾過することにより、反応で生成した沈殿を除去した後、減圧下で溶媒を留去し、残渣を８０℃で真空乾燥して、５５．４ｇの黄褐色固体を得た。機器分析の結果、この固体はスルホンアミド構造を有する化合物であり、出発物質であるカルボン酸ナトリウム塩を含まないことが確認された。

（ＩＩＩ）脱炭酸－ビニル化反応

上記工程（ＩＩ）で得られたスルホンアミド５０ｇを２００ｍｌのジグライムに溶解し、得られた溶液を窒素気流下１５０℃で１時間加熱した。得られた反応混合物を^{19}Ｆ－Ｎ

ＭＲで分析したところ、パーフルオロビニル基を有する生成物２種類（いずれも未同定）の存在が確認された。

反応混合物中の溶媒を減圧で留去した後、残液に水を加え、さらに塩酸で酸性にしてからＨＦＣ４３－１０ｍｅｅで抽出した。得られた抽出物中の溶媒を減圧下で留去した後、残液を圧力1．３×１０$^{-3}$ＭＰａで減圧蒸留し、沸点１５５～１６０℃の留分を回収することにより、２４．５ｇの微黄色液体を得た。^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルおよびＧＣ－ＭＳから、この液体は下記式（４５）：

$$CF_2=CF-OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}FOCF_2CF_2SO_2NH_2 \qquad (45)$$

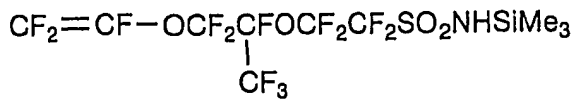
で表わされるパーフルオロビニルエーテルであることが確認された。

^{19}Ｆ－ＮＭＲ：δ（ｐｐｍ）－１４６．５（１Ｆ）、－１３７（１Ｆ）、－１２４（１Ｆ）、－１１８．９（２Ｆ）、－１１６（１Ｆ）、－８６．４（２Ｆ）、－８１．５（３Ｆ）、－８０．５（２Ｆ）

実施例２３

実施例２２で得られたパーフルオロビニルエーテル（４５）１０ｇにヘキサメチルジシラザン３０ｇを加えて１００℃で２時間反応させ、得られた反応混合物中の未反応のヘ

キサメチルジシラザンを留去した後、残液を圧力３．９×１０$^{-4}$ＭＰａで減圧蒸留し、沸点１５０～１５５℃の留分を回収することにより、６．２ｇの淡黄色液体を得た。^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルおよびＧＣ－ＭＳから、この液体は下記式（４６）：



（４６）

で表わされるパーフルオロビニルエーテルであることが確認された。

^{19}Ｆ－ＮＭＲ：δ（ｐｐｍ）－１４６．８（１Ｆ）、－１３６（１Ｆ）、－１２３．５（１Ｆ）、－１１７．９（２Ｆ）、－１１６（１Ｆ）、、－８６．０（２Ｆ）、－８１．３（３Ｆ）、－８０．２（２Ｆ）

実施例２４

ヘキサメチルジシラザン１０４ｍｌを５００ｍｌの無水ＴＨＦに溶解した溶液を－７８℃に冷却し、窒素気流下、ｎ－ＢｕＬｉのｎ－ヘキサン溶液（１．６Ｍ）３０８ｍｌを滴下した。得られた混合物を－７８℃で３０分間撹拌してリチウムヘキサメチルジシラジド溶液を得た。

得られた溶液を０℃まで昇温し、実施例１８の工程（Ｉ）で用いたスルホニルフルオリド（３７）２００ｇを滴下し、

得られた混合物を室温で2時間撹拌することにより反応を行った。

得られた反応混合物に少量の水を加えた後、ＴＨＦを留去し、残液に希塩酸を加えて酸性にし、ＨＦＣ４３－１０ｍｅｅで抽出した。抽出液を乾燥後、溶媒を留去し、残液を圧力０．４ｋＰａで減圧蒸留し、沸点１１８℃の留分を回収することにより、実施例２２で得られたパーフルオロビニルエーテル（４５）１７０ｇを無色液体として得た。

実施例２５

実施例１８で得られたパーフルオロビニルエーテル（４０）７．５ｇに代えて実施例２４で得られたパーフルオロビニルエーテル（４５）１０ｇを用いた以外は、実施例１９と同様の操作を行い、１．２ｇの白色固体を得た。

^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルより、この固体はパーフルオロビニルエーテル（４５）に由来するモノマー単位（スルホンアミド単位）およびＴＦＥに由来するモノマー単位（ＴＦＥ単位）を含む共重合体であり、スルホンアミド単位とＴＦＥ単位の存在比（モル比）は１：４．５であることが確認された。

実施例２６

（Ｉ）３元共重合体膜の製造

ガス導入管を有するステンレス製２００ｍｌ耐圧容器に、実施例１８の工程（Ｉ）で用いたスルホニルフルオリド（３７）（以降「SO_2Fモノマー」と称する）６３．６ｇ、実施例２４で得られたパーフルオロビニルエーテル（４５）３．３ｇ、４０ｇのＨＦＣ４３－１０ｍｅｅおよび重合開始剤として（$CF_3CF_2CF_2COO)_2$の５％ＨＦＣ４３－１０ｍｅｅ溶液０．８５ｇを入れ、容器内を充分に窒素置換した後、ガス導入管よりＴＦＥを容器内に導入し、容器の内圧を０．３ＭＰａまで上昇させた。その後、内圧が０．３ＭＰａに保たれるよう適宜ＴＦＥを導入しながら、撹拌下２３℃で４．５時間反応を行った。

その後、ＴＦＥの導入を停止し、圧力を常圧に戻した後、得られた反応混合物（白色ゲル状）にメタノールを加え、析出した固体を濾過により回収し、洗浄した後乾燥して、１１．６ｇの白色固体を得た。

^{19}F－ＮＭＲスペクトルより、この固体はパーフルオロビニルエーテル（４５）に由来するモノマー単位（スルホンアミド単位）、上記SO_2Fモノマーに由来するモノマー単位（SO_2F単位）およびＴＦＥに由来するモノマー単位（ＴＦＥ単位）を含む３元共重合体であり、ＴＦＥ単位、SO_2F単位およびスルホンアミド単位の存在比（モル比）は４．１：１．０：０．０４であることが確認された。またこの固体のＩＲスペクトルにおいて、スルホンアミド基に基づ

くピーク（３３９１、３３０６および１５４４ｃｍ$^{-1}$）が確認された。

この３元共重合体のメルトインデックスは７．５であった。

得られた３元共重合体を２７０℃でプレス成形することにより、無色透明な３元共重合体膜（膜厚８８μｍ）を得ることができた。

（ＩＩ）高分子固体電解質膜の製造

実施例１６の工程（Ｉ）で得られた３元共重合体膜に代えて上記工程（Ｉ）で得られた３元共重合体膜を用いる以外、実施例１６の工程（ＩＩ）と同様の操作を行い、高分子固体電解質膜を得た。

得られた高分子固体電解質膜の引張弾性率は、１５０℃で４．１×１０^{7}ｄｙｎｅ／ｃｍ^{2}、３００℃で３．６×１０^{7}ｄｙｎｅ／ｃｍ^{2}であった。

実施例２７

（Ｉ）３元共重合体膜の製造

SO_2Fモノマーの量を６６．２ｇ、パーフルオロビニルエーテル（４５）の量を０．６７ｇに変更した以外、実施例２６の工程（Ｉ）と同様に重合を行い、１３．７ｇの白色固体を得た。

^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルより、この固体はSO_2F単位

およびＴＦＥ単位を含み、SO_2F単位およびＴＦＥ単位の存在比（モル比）は１：３．７であることが確認された。

またＩＲスペクトルより、この固体はスルホンアミド単位を含み、その含有量はスルホンアミド単位、SO_2F単位およびＴＦＥ単位の合計量（ｍｏｌ）に対し０．８ｍｏｌ％であることが確認された。

以上のことから、得られた固体はスルホンアミド単位、SO_2F単位およびＴＦＥ単位を含む3元共重合体であることが確認された。

この３元共重合体のメルトインデックスは１２．３であった。また、この３元共重合体をメルトインデクサー中２７０℃で荷重をかけずに１時間保持した後、再びメルトインデックスを測定したが、メルトインデックスは変化しなかった。

得られた３元共重合体を２７０℃でプレス成形することにより、無色透明な３元共重合体膜（膜厚８２μｍ）を得ることができた。

（ＩＩ）高分子固体電解質膜の製造

実施例１６の工程（Ｉ）で得られた３元共重合体膜に代えて上記工程（Ｉ）で得られた３元共重合体膜を用いる以外、実施例１６の工程（ＩＩ）と同様の操作を行い、高分子固体電解質膜を得た。

得られた高分子固体電解質膜の引張弾性率は、１５０℃で

3．8×10^{7}dyne／cm^2、300℃で1．2×10^{7}dyne／cm^{2}であった。

実施例28

（I）$CF_3CHFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$の合成

蒸留ヘッドを取り付けたフラスコを用い、炭酸ナトリウム124gと200mlのテトラグライムからなるスラリー中に、60℃で、下記式：

$CF_3CF(COF)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$

で表わされる化合物600gを滴下し、得られた混合物を60℃で1時間撹拌することにより反応を行った。得られた反応混合物に21mlの水を加えて120℃で1時間加熱した。その後、減圧下120℃で加熱し、発生する蒸気を凝縮して留出液として回収し、水で洗浄した後、圧力133×10^{-4}MPaで減圧蒸留し、沸点82～83℃の留分を回収することにより219gの無色液体を得た。^{19}F－NMRスペクトルから、この液体は下記式：

$CF_3CHFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$

で表わされる化合物であることが確認された。

^{19}F－NMR：δ（ppm）－148．3（1F）、－146．6（1F）、－114．4（2F）、－88．3（1F）、－86．9（3F）、－85．5（1F）、－8

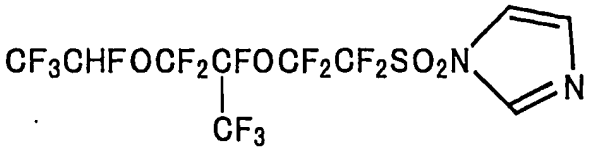
２．４（３Ｆ）、－８１．４（２Ｆ）、４２．７（１Ｆ）

^{1}Ｈ－ＮＭＲ　δ（ｐｐｍ）：６．０（１Ｈ）

（ＩＩ）アミド化反応

水素化ナトリウム鉱油分散液（水素化ナトリウム含有率：６０％）２０．８ｇを窒素気流下ｎ－ヘキサンで洗浄して鉱油を除去し、得られた水素化ナトリウム粉末に３００ｍｌの無水ジメトキシエタンを加え、得られた混合物を０℃に冷却し、３２ｇのイミダゾールを２００ｍｌのジメトキシエタンに溶かした溶液を滴下した後、室温まで昇温して１時間撹拌し、イミダゾールナトリウムアミド溶液を得た。

得られた溶液を０℃に冷却し、上記工程（Ｉ）で得られた化合物２１９ｇを滴下した。得られた混合物を室温まで昇温後、室温で１２時間撹拌することにより反応を行った。得られた反応混合物に少量の水を加え、ジメトキシエタンを減圧で留去し、残液に少量の水を加え、ＨＦＣ４３－１０ｍｅｅで抽出した。得られた抽出液を希ＮａＯＨ水溶液で洗浄し、乾燥した後、溶媒を留去し、残液を圧力３．９×１０$^{-4}$ＭＰａで減圧蒸留し、沸点１０２～１０４℃の留分を回収することにより１３５ｇの無色液体を得た。^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトル、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルおよびＧＣ－ＭＳから、この液体は下記式（４７）：



（４７）

で表わされるスルホンアミドであることが確認された。

^{19}Ｆ－ＮＭＲ：δ（ｐｐｍ）－１４８．３（１Ｆ）、－１４６．６（１Ｆ）、－１１５．５（２Ｆ）、－８８．３（１Ｆ）、－８６．９（３Ｆ）、－８５．５（１Ｆ）、－８２．４（３Ｆ）、－８１．４（２Ｆ）

^{1}Ｈ－ＮＭＲ　δ（ｐｐｍ）：７．４（１Ｈ）、６．８（１Ｈ）、６．５（１Ｈ）、６．０（１Ｈ）

（ＩＩＩ）ビニル化反応（脱フッ化水素反応）

ヘキサメチルジシラザン１２６ｍｌを５００ｍｌの無水ＴＨＦに溶解した溶液を－７８℃に冷却し、窒素気流下、ｎ－ＢｕＬｉのｎ－ヘキサン溶液（１．６Ｍ）３７５ｍｌを滴下した。得られた混合物を－７８℃で３０分間撹拌してリチウムヘキサメチルジシラジド溶液を得た。

得られた溶液を０℃まで昇温し、上記工程（ＩＩ）で得られたスルホンアミド１３５ｇを３００ｍｌのＴＨＦに溶解した溶液を滴下し、得られた混合物を０℃で１時間撹拌することにより反応を行った。

得られた反応混合物に少量の水を加え、ＴＨＦを留去し、残液に少量の水およびＨＦＣ４３－１０ｍｅｅを加え、得られた混合物を濾過して不溶物を除き、有機相を乾燥後、溶媒

を留去し、残液を圧力４．０×１０^{2}Ｐａで減圧蒸留し、沸点１４０～１５０℃の留分を回収することにより７９ｇの無色液体を得た。^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルおよびＧＣ－ＭＳから、この液体は実施例２１で得られたパーフルオロビニルエーテル（４２）であることが確認された。

比較例５

比較例２で用いた共重合体（３６）の粉末３０ｇを、ＨＣＦＣ２２５ｃａ／ｃｂ１００ｍｌ中に室温で３０分間浸漬した。この混合物を－７８℃に冷却し、この中にアンモニア０．８ｇを凝縮させて添加した。得られた混合物を－７８℃で３０分撹拌後、撹拌下、温度を徐々に室温まで上げることにより反応を行った。この間に、上記混合物中の過剰のアンモニアを揮発させて除いた。

得られた反応混合物を蒸発乾固後、粉末状の残渣を８０℃の３Ｎ硫酸で２回洗浄し、さらに８０℃の熱水で充分に洗浄した後乾燥することにより、SO_2F基が完全にアミド化された共重合体を得た。以降この共重合体を「アミド化共重合体」と称する。

上記アミド化共重合体１０重量部および上記共重合体（３６）９０重量部を混合し、得られた混合物を、日本国東洋精機社製ラボプラストミルを用い、２７０℃、１００ｒｐｍで２０分間溶融混練し、組成物を得た。

得られた組成物を２７０℃でプレス成形することにより重合体膜（膜厚８５μｍ）を得ることができたが、この重合体膜は均一ではなく、無色透明のマトリックス中に微小な粒子が分散した構造を有していた。

この重合体膜を顕微赤外分光法で分析したところ、上記重合体膜中で上記アミド化共重合体と上記共重合体（３６）は完全に分離しており、アミド化共重合体は上記粒子のみに、共重合体（３６）は上記マトリックスのみに含まれていることがわかった。このことは、上記アミド化共重合体と上記共重合体（３６）の間の相溶性が極めて低いことを示すものである。

また、実施例１６の工程（Ｉ）で得られた３元共重合体膜に代えて上記重合体膜を用いる以外、実施例１６の工程（ＩＩ）と同様の操作を行い、高分子固体電解質膜を得た。

得られた高分子固体電解質膜の引張弾性率は、１５０℃で３．２×１０^{7}ｄｙｎｅ／ｃｍ^{2}であった。しかし、この高分子固体電解質膜は約１８０℃で溶融してしまうため、３００℃における引張弾性率の測定はできなかった。

実施例２９

（Ｉ）３元共重合体膜の製造

ガス導入管を有するステンレス製１リットル耐圧容器に、実施例１８の工程（Ｉ）で用いたスルホニルフルオリド（３

7）（以降「SO_2Fモノマー」と称する）２３３ｇ、実施例１４で得られたパーフルオロビニルエーテル４．４ｇ、７１１ｇのＨＦＣ４３－１０ｍｅｅおよび重合開始剤として（$CF_3CF_2CF_2COO)_2$の５％ＨＦＣ４３－１０ｍｅｅ溶液３．７ｇを入れ、容器内を充分に窒素置換した後、ガス導入管よりＴＦＥを容器内に導入し、容器の内圧を０．１６ＭＰａまで上昇させた。その後、内圧が０．１６ＭＰａから０．１４ＭＰａまで徐々に低下するよう適宜ＴＦＥを導入しながら、撹拌下３５℃で５．５時間反応を行った。またこの反応の途中で、（$CF_3CF_2CF_2COO)_2$の５％ＨＦＣ４３－１０ｍｅｅ溶液１．９ｇを追加した。

その後、ＴＦＥの導入を停止し、圧力を常圧に戻した後、得られた反応混合物中の溶媒および未反応モノマーを留去し、析出した固体を濾過により回収し、ＨＦＣ４３－１０ｍｅｅで洗浄した後乾燥して、５０．０ｇの白色固体を得た。

^{19}F－ＮＭＲスペクトルより、この固体は上記パーフルオロビニルエーテルに由来するモノマー単位（スルホンアミド単位）、上記SO_2Fモノマーに由来するモノマー単位（SO_2F単位）およびＴＦＥに由来するモノマー単位（ＴＦＥ単位）を含む３元共重合体であり、ＴＦＥ単位、SO_2F単位およびスルホンアミド単位の存在比（モル比）は３．２：１．０：０．０１９であることが確認された。またこの固体のＩＲスペクトルにおいて、スルホンアミド基に基づく

ピークが確認された。

この3元共重合体のメルトインデックスは15．9であった。

得られた3元共重合体を270℃でプレス成形することにより、無色透明な3元共重合体膜（膜厚56μm）を得ることができた。

（II）高分子固体電解質膜の製造

実施例16の工程（I）で得られた3元共重合体膜に代えて上記工程（I）で得られた3元共重合体膜を用いる以外、実施例16の工程（II）と同様の操作を行い、高分子固体電解質膜を得た。

得られた高分子固体電解質膜のプロトン伝導度を測定したところ、0．099S／cmであった。尚、工程（I）で得られた3元共重合体膜を、変性処理しないこと以外、実施例16の工程（II）と同様の操作を行い、得られた高分子固体電解質膜についてプロトン伝導度を測定したところ、0．107S／cmであった。

得られた高分子固体電解質膜の引張弾性率は、150℃で2．9×10^7dyne／cm^2、300℃で2．5×10^7dyne／cm^2であった。

実施例30

（Ｉ）３元共重合体膜の製造

実施例１４で得られたパーフルオロビニルエーテル４．４ｇに代えて実施例２４で得られたパーフルオロビニルエーテル（４５）７．１ｇを用いた以外は、実施例２９と同様の操作を行い、４５．３ｇの白色固体を得た。

^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルより、この固体はパーフルオロビニルエーテル（４５）に由来するモノマー単位（スルホンアミド単位）、上記SO_2Fモノマーに由来するモノマー単位（SO_2F単位）およびＴＦＥに由来するモノマー単位（ＴＦＥ単位）を含む３元共重合体であり、ＴＦＥ単位、SO_2F単位およびスルホンアミド単位の存在比（モル比）は３．４：１．０：０．０２３であることが確認された。またこの固体のＩＲスペクトルにおいて、スルホンアミド基に基づくピークが確認された。

この３元共重合体のメルトインデックスは１７．５であった。

得られた３元共重合体を２７０℃でプレス成形することにより、無色透明な３元共重合体膜（膜厚５６μｍ）を得ることができた。

（ＩＩ）高分子固体電解質膜の製造

実施例１６の工程（Ｉ）で得られた３元共重合体膜に代えて上記工程（Ｉ）で得られた３元共重合体膜を用いる以外、

実施例１６の工程（ＩＩ）と同様の操作を行い、高分子固体電解質膜を得た。

得られた高分子固体電解質膜のプロトン伝導度を測定したところ、０．１０５Ｓ／ｃｍであった。尚、工程（Ｉ）で得られた３元共重合体膜を、変性処理しないこと以外、実施例１６の工程（ＩＩ）と同様の操作を行い、得られた高分子固体電解質膜についてプロトン伝導度を測定したところ、０．０９１Ｓ／ｃｍであった。

得られた高分子固体電解質膜の引張弾性率は、１５０℃で３．０×10^7ｄｙｎｅ／cm^2、３００℃で２．６×10^7ｄｙｎｅ／cm^2であった。

実施例３１

（Ｉ）３元共重合体膜の製造

実施例１４で得られたパーフルオロビニルエーテルの量を１０．９ｇに変更した以外、実施例２９の工程（Ｉ）と同様に重合を行い、４０．３ｇの白色固体を得た。

^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルより、この固体は上記パーフルオロビニルエーテルに由来するモノマー単位（スルホンアミド単位）、上記SO_2Fモノマーに由来するモノマー単位（SO_2F単位）およびＴＦＥに由来するモノマー単位（ＴＦＥ単位）を含む３元共重合体であり、ＴＦＥ単位、SO_2F単位およびスルホンアミド単位の存在比（モル比）は３．

固体のＩＲスペクトルにおいて、スルホンアミド基に基づくピークが確認された。

この３元共重合体のメルトインデックスは４０．３であった。

得られた高分子固体電解質膜のプロトン伝導度を測定したところ、０．０９７Ｓ／ｃｍであった。尚、工程（Ｉ）で得られた３元共重合体膜を、変性処理しないこと以外、実施例１６の工程（ＩＩ）と同様の操作を行い、得られた高分子固体電解質膜についてプロトン伝導度を測定したところ、０．１０４Ｓ／ｃｍであった。

得られた３元共重合体を２７０℃でプレス成形することにより、無色透明な３元共重合体膜（膜厚４０μｍ）を得ることができた。

（ＩＩ）高分子固体電解質膜の製造

実施例１６の工程（Ｉ）で得られた３元共重合体膜に代えて上記工程（Ｉ）で得られた３元共重合体膜を用いる以外、実施例１６の工程（ＩＩ）と同様の操作を行い、高分子固体電解質膜を得た。

得られた高分子固体電解質膜の引張弾性率は、１５０℃で３．３×10^7ｄｙｎｅ／cm^2、３００℃で４．６×10^7ｄｙｎｅ／cm^2であった。

実施例３２

実施例３１で得られた共重合体１４重量部および比較例２で用いた共重合体（３７）８６重量部を混合し、得られた混合物を、日本国東洋精機社製ラボプラストミルを用い、２７０℃、１００ｒｐｍで２０分間溶融混練し、組成物を得た。

得られた組成物を２７０℃でプレス成形することにより均一で無色透明な共重合体膜（膜厚５６μｍ）を得ることができた。

実施例１６の工程（Ｉ）で得られた３元共重合体膜に代えて上記共重合体膜を用いる以外、実施例１６の工程（ＩＩ）と同様の操作を行い、高分子固体電解質膜を得た。

得られた高分子固体電解質膜の引張弾性率は、１５０℃で４．４×10^7ｄｙｎｅ／ｃｍ^2、３００℃で４．１×10^7ｄｙｎｅ／ｃｍ^{2}であった。

比較例６

（Ｉ）アミド化反応

実施例１の工程（Ｉ）で得られたカルボン酸ナトリウム塩３６．６ｇを１００ｍｌのジグライムに溶解し、得られた溶液を－５０℃に冷却し、アンモニア１７ｇを凝縮させて添加した。

得られた混合物を、撹拌下、７時間かけて温度を徐々に室温まで上げることにより反応を行った。この間に、混合物中

の過剰のアンモニアを揮発させて除いた。

得られた反応混合物（白濁した液体）を濾過し、得られた濾液中の溶媒を減圧下で留去し、残渣を６０℃で真空乾燥して、４３ｇの白色の粘稠な液体を得た。^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルから、この液体は下記式：

$CF_3CF(CO_2Na)OCF_2CF_2SO_2NH_2$

で表わされるスルホンアミドであることが確認された。

^{19}Ｆ－ＮＭＲ：δ（ｐｐｍ）－１３１．７（１Ｆ）、－１２２．３（１Ｆ）、－１１８．６（１Ｆ）、－８７．５（１Ｆ）、－８３．１（３Ｆ）、－７４．６（１Ｆ）

（ＩＩ）脱炭酸反応

上記工程（Ｉ）で得られたスルホンアミド４３ｇを１００ｍｌのジグライムに溶解し、得られた溶液を窒素気流下１５０℃で２時間加熱した。得られた反応混合物を^{19}Ｆ－ＮＭＲで分析したところ、この反応混合物には下記式：

$CF_3CHFOCF_2CF_2SO_2NH_2$

で表わされるプロトン付加体が含まれていることが確認された。

^{19}Ｆ－ＮＭＲ：δ（ｐｐｍ）－１４６．７（１Ｆ）、－１１７．９（２Ｆ）、－８４．７（１Ｆ）、－８４．５（３Ｆ）、－８２．６（１Ｆ）、

しかし上記反応混合物には、下記式：

$$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2NH_2$$

で表わされる目的のパーフルオロビニルエーテルは全く含まれていなかった。

産業上の利用可能性

本発明のパーフルオロビニルエーテルモノマーを用いると、優れた特性を有するフッ素化重合体を製造することができる。このフッ素化重合体は種々の用途、例えば、高分子固体電解質の原料として特に好ましく用いることができる。本発明のパーフルオロビニルエーテルモノマーを原料として用いて得られる高分子固体電解質は、耐久性に優れている上、優れた耐熱性および高いプロトン伝導率を示すので、燃料電池用の電解質として特に好ましく用いることができる。

請求の範囲

1．下記式（1）で表されるパーフルオロビニルエーテルモノマー。

$$CF_2=CF-(OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}})_mO(CF_2)_nSO_2NR^1R^2 \qquad (1)$$

（式中、

mは0～5の整数であり；

nは1～5の整数であり；

R^1およびR^2は、各々独立に、水素原子；無置換、または、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基、酸アミド基、スルホニル基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基により置換され、合計15個以下の炭素原子を有する、炭素数1～10の炭化水素基：或いは少なくとも1個の炭素数1～10の炭化水素基を置換基として含み、合計10個以下の炭素原子を有する置換シリル基であり、但し、R^1およびR^2が、各々独立に、該炭素数1～10の無置換または置換炭化水素基、或いは該置換シリル基であるときは、R^1およびR^2が互いに結合して2価の基となり、R^1およびR^2と結合して

いる窒素原子と共に、飽和または不飽和含窒素複素環を形成していてもよい。）

2．式（1）中のR^1が水素原子、該炭素数1～10の無置換または置換炭化水素基、或いは該置換シリル基であり、式（1）中のR^2が水素原子または該置換シリル基であることを特徴とする、請求項1に記載のモノマー。

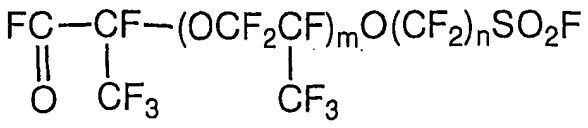
3．式（1）中のR^1およびR^2の少なくとも一方が該置換シリル基であることを特徴とする、請求項1に記載のモノマー。

4．式（1）中のR^1およびR^2の少なくとも一方が水素原子であることを特徴とする、請求項1に記載のモノマー。

5．式（1）中のR^1およびR^2がいずれも水素原子であることを特徴とする、請求項1に記載のモノマー。

6．請求項1に記載のモノマーを製造する方法であって、

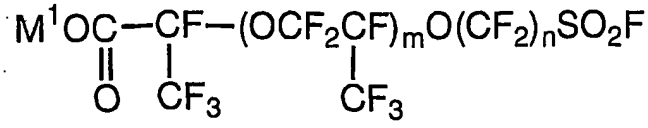
（i）下記式（2）：



（2）

（式中、mおよびnは上記式（1）において定義した通りである。）

で表されるアシルフルオリドを、下記式（3）：



（3）

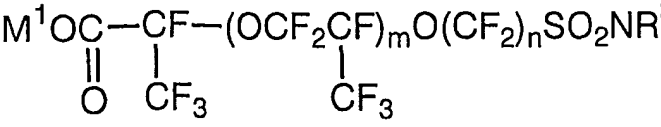
（式中、

mおよびnは上記式（1）において定義した通りであり；

M^1はアルカリ金属、アルカリ土類金属、4級アンモニウム基または4級ホスホニウム基である。）

で表されるカルボン酸塩に変換し；

（ii）該カルボン酸塩（3）のフルオロスルホニル基のアミド化反応、次いで場合によりアルカリ性化合物処理を行うことにより、下記式（4）：



（4）

（式中、

mおよびnは上記式（1）において定義した通りであり；

M^1は上記式（3）において定義した通りであり；

R^3およびR^4は、各々独立に、水素原子；無置換、または、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基、酸アミド基、スルホニル基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基により置換され、合計15個以下の炭素原子を有する、炭素数1～10の炭化水素基；少なくとも1個の炭素数1～10の炭化水素基を置換基として含み、合計10個以下の炭素原子を有する置換シリル基；アルカリ金属；アルカリ土類金属；アンモニウム基；或いはホスホニウム基であり、但し、R^3およびR^4が、各々独立に、該炭素数1～10の無置換または置換炭化水素基、或いは該置換シリル基であるときは、R^3およびR^4が互いに結合して2価の基となり、R^3およびR^4と結合している窒素原子と共に、飽和または不飽和含窒素複素環を形成していてもよく、またR^3およびR^4が同時に水素原子であることはない。）

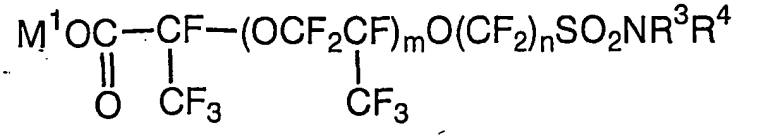
で表されるスルホンアミドを得；

（iii）該スルホンアミド（4）を脱炭酸ービニル化、次いで場合によりプロトン性化合物で処理する

ことを含む方法。

7．式（1）、（2）、（3）および（4）中のmがいずれも0であることを特徴とする、請求項6に記載の方法。

8．下記式（4）で表されるスルホンアミド。



（4）

（式中、

mは0～5の整数であり；

nは1～5の整数であり；

M^1はアルカリ金属、アルカリ土類金属、4級アンモニウム基または4級ホスホニウム基であり；

R^3およびR^4は、各々独立に、水素原子；無置換、または、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基、酸アミド基、スルホニル基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基により置換され、合計15個以下の炭素原子を有する、炭素数1～10の炭化水素基；少なくとも1個の炭素数1～10の炭化水素基を置換基として含み、合計10個以下の炭素原子を有する置換シリル基；アルカリ金属；アルカリ土類金属；アンモニウム基；或いはホスホニウム基であり、但し、R^3およびR^4が、各々独

立に、該炭素数１～１０の無置換または置換炭化水素基、或いは該置換シリル基であるときは、R^3およびR^4が互いに結合して２価の基となり、R^3およびR^4と結合している窒素原子と共に、飽和または不飽和含窒素複素環を形成していてもよく、またR^3およびR^4が同時に水素原子であることはない。）

９．式（４）中のｍが０であることを特徴とする、請求項８に記載のスルホンアミド。

１０．式（１）中のR^1およびR^2がいずれも水素原子であるか、または式（１）中のR^1およびR^2が、各々独立に、水素原子；無置換、または、２個の炭化水素基を置換基として含むＮ，Ｎ－二置換アミノ基、アルコキシ基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも１種の置換基により置換され、合計１５個以下の炭素原子を有する、炭素数１～１０の炭化水素基；または該置換シリル基であり、但し、R^1およびR^2のうち少なくとも１つは、炭素数３～１０の２級または３級のアルキル基、または該置換シリル基である、請求項１に記載のモノマーを製造する方法であって、

下記式（５）：

$$CF_2=CF-(OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}})_mO(CF_2)_nSO_2F \qquad (5)$$

（式中、mおよびnは上記式（1）において定義した通りである。）

で表されるスルホニルフルオリドをアミド化、次いで場合によりプロトン性化合物で処理することを含み、

該アミド化を、該スルホニルフルオリド（5）を下記式（6）：

$$M^2NR^5R^6 \qquad (6)$$

（式中、

M^2は水素原子、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり；

R^5およびR^6は、各々独立に、無置換、または、2個の炭化水素基を置換基として含むN，N－二置換アミノ基、アルコキシ基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基により置換され、合計15個以下の炭素原子を有する、炭素数1～10の炭化水素基；または、少なくとも1個の炭素数1～10の炭化水素基を置換基として含み、合計10個以下の炭素原子を有する置換シリル基であり、但し、R^5およびR^6のうち少なくとも1つは、炭素数3～10の2級または3級のアルキル基

または該置換シリル基であり、

R^5およびR^6が互いに結合して2価の基となり、R^5およびR^6と結合している窒素原子と共に、飽和または不飽和含窒素複素環を形成していてもよい。）

で表されるアミンまたは金属アミドと反応させることによって行う

ことを特徴とする方法。

11．請求項1に記載のモノマーの製造方法であって、下記式（7）：

$$CF_3CHF-(OCF_2CF)_mO(CF_2)_nSO_2NR^1R^2 \quad (7)$$
$$\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad CF_3$$

（式中、m、n、R^1およびR^2は上記式（1）において定義した通りである。）

で表される化合物を脱フッ化水素、次いで場合によりプロトン性化合物で処理することを含み、

該脱フッ化水素を、該化合物（7）を下記式（8）：

$$M^3NR^xR^y \quad (8)$$

（式中、

M^3はアルカリ金属またはアルカリ土類金属であり；

R^xおよびR^yは、各々独立に、無置換、または、2個の炭化水素基を置換基として含むN，N－二置換アミノ基、アルコキシ基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも１種の置換基により置換され、合計１５個以下の炭素原子を有する、炭素数1～１０の炭化水素基；または、少なくとも１個の炭素数１～１０の炭化水素基を置換基として含み、合計１０個以下の炭素原子を有する置換シリル基であり、但し、R^xおよびR^yのうち少なくとも１つは、炭素数３～１０の２級または３級のアルキル基または該置換シリル基であり、

R^xおよびR^yが互いに結合して２価の基となり、R^xおよびR^yと結合している窒素原子と共に、飽和または不飽和含窒素複素環を形成していてもよい。）

で表される金属アミドと接触させることによって行うことを特徴とする方法。

１２．下記式（７）で表される化合物。

$$CF_3CHF-(OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}})_mO(CF_2)_nSO_2NR^1R^2 \qquad (7)$$

（式中、

mは０～５の整数であり；

nは１～５の整数であり；

R^1およびR^2は、各々独立に、水素原子；無置換、または、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基、酸アミド基、スルホニル基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも１種の置換基により置換され、合計１５個以下の炭素原子を有する、炭素数１～１０の炭化水素基；或いは少なくとも１個の炭素数１～１０の炭化水素基を置換基として含み、合計１０個以下の炭素原子を有する置換シリル基であり、但し、R^1およびR^2が、各々独立に、該炭素数１～１０の無置換または置換炭化水素基、或いは該置換シリル基であるときは、R^1およびR^2が互いに結合して２価の基となり、R^1およびR^2と結合している窒素原子と共に、飽和または不飽和含窒素複素環を形成していてもよい。）

１３．請求項１に記載のモノマーの製造方法であって、下記式（９）：

$$CF_2X^1—CFX^2—(OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}})_mO(CF_2)_nSO_2NR^1R^2 \qquad (9)$$

（式中、

m、n、R^1およびR^2は上記式（1）において定義した通りであり；

X^1およびX^2は、各々独立に、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。）

で表される化合物を脱ハロゲン化、次いで場合によりプロトン性化合物で処理する

ことを含む方法。

14．下記式（9）で表される化合物。

$$CF_2X^1—CFX^2—(OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}})_mO(CF_2)_nSO_2NR^1R^2 \qquad (9)$$

（式中、

mは0～5の整数であり；

nは1～5の整数であり；

R^1およびR^2は、各々独立に、水素原子；無置換、または、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基、酸アミド基、スルホニル基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基により置換され、合計15個以下の炭素原子を有する、炭素数1～10の炭化水素基；或いは少なくとも1個の炭素数1

～１０の炭化水素基を置換基として含み、合計１０個以下の炭素原子を有する置換シリル基であり、但し、R^1およびR^2が、各々独立に、該炭素数１～１０の無置換または置換炭化水素基、或いは該置換シリル基であるときは、R^1およびR^2が互いに結合して２価の基となり、R^1およびR^2と結合している窒素原子と共に、飽和または不飽和含窒素複素環を形成していてもよく、

X^1およびX^2は、各々独立に、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。）

１５．下記式（１）：

$$CF_2=CF-(OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}})_mO(CF_2)_nSO_2NR^1R^2 \qquad (1)$$

（式中、

mは０～５の整数であり；

nは１～５の整数であり；

R^1およびR^2は、各々独立に、水素原子；無置換、または、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基、酸アミド基、スルホニル基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも１種の置換基により置換され、

合計１５個以下の炭素原子を有する、炭素数１～１０の炭化水素基；或いは少なくとも１個の炭素数１～１０の炭化水素基を置換基として含み、合計１０個以下の炭素原子を有する置換シリル基であり、但し、R^1およびR^2が、各々独立に、該炭素数１～１０の無置換または置換炭化水素基、或いは該置換シリル基であるときは、R^1およびR^2が互いに結合して２価の基となり、R^1およびR^2と結合している窒素原子と共に、飽和または不飽和含窒素複素環を形成していてもよい。）

で表されるパーフルオロビニルエーテルモノマーを単独重合させる、またはオレフィン性不飽和結合を有する少なくとも１種のコモノマーと共重合させる

ことを特徴とする、フッ素化重合体の製造方法。

１６．該モノマー（１）を、テトラフルオロエチレンを包含するコモノマーと共重合させることを特徴とする、請求項１５に記載の方法。

１７．請求項１５または１６に記載の方法で製造されたフッ素化重合体。

１８．下記式（１０）：

$CF_2=CFO(CF_2)_pSO_2NR^aR^b$ （10）

（式中、

pは1～5の整数であり；

R^aおよびR^bは、各々独立に、水素原子；無置換、または、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基、酸アミド基、スルホニル基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基により置換され、合計15個以下の炭素原子を有する、炭素数1～10の炭化水素基：或いは少なくとも1個の炭素数1～10の炭化水素基を置換基として含み、合計10個以下の炭素原子を有する置換シリル基であり、但し、R^aおよびR^bが、各々独立に、該炭素数1～10の無置換または置換炭化水素基、或いは該置換シリル基であるときは、R^aおよびR^bが互いに結合して2価の基となり、R^aおよびR^bと結合している窒素原子と共に、飽和または不飽和含窒素複素環を形成していてもよい。）

で表わされる少なくとも1種のモノマーに由来するモノマー単位を包含することを特徴とするフッ素化重合体。

19．該モノマー（10）に由来するモノマー単位およびテトラフルオロエチレンに由来するコモノマー単位を包含する

フッ素化共重合体であることを特徴とする、請求項１８に記載のフッ素化重合体。

２０．フッ素化共重合体の製造方法であって、

（ａ）部分的または完全にフッ素化されたビニル基、および下記式（１１）：

$$-SO_2NR^7R^8 \qquad (11)$$

（式中、

R^7は水素原子；無置換、または、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基、酸アミド基、スルホニル基およびエーテル基よりなる群から選ばれる少なくとも１種の置換基により置換され、合計１５個以下の炭素原子を有する、炭素数１～１０の炭化水素基；或いは少なくとも１個の炭素数１～１０の炭化水素基を置換基として含み、合計１０個以下の炭素原子を有する置換シリル基であり；

R^8は水素原子または該置換シリル基である。）

で表わされる基を有する少なくとも１種のモノマー；

（ｂ）部分的または完全にフッ素化されたビニル基、および下記式（１２）：

$$-SO_2X^3 \qquad (12)$$

（式中、X^3はフッ素原子、塩素原子または$-OR^9$

基を表わし、R^9は該炭素数１～１０個の無置換または置換炭化水素基、或いは該置換シリル基である。）

で表わされる基を有する少なくとも１種のモノマー；および場合により

（ｃ）該モノマー（ａ）および（ｂ）以外の、オレフィン性不飽和結合を有する少なくとも１種のモノマー

を共重合させることを含む方法。

２１．該モノマー（ａ）が、下記式（１３）：

$$CF_2=CF-Rf-SO_2NR^7R^8 \qquad (13)$$

（式中、

R^7およびR^8は上記式（１１）において定義した通りであり；

Ｒｆは単結合；下記式（１４）：

$$-C_qX^4{}_{2q}- \qquad (14)$$

（式中、

ｑは１～２０の整数であり；

X^4は、各々独立に、フッ素原子；または水素原子、塩素原子およびアルコキシ基よりなる群から選ばれる１価の置換基であり、但し、該１価の置換基の数は、X^4の数の３５％以下である。）

で表される炭素数１～２０のフッ素化アルキレン基；または

下記式（１５）：

$$-OC_qX^4_{2q}- \qquad (15)$$

（式中、ｑおよびX^4は上記式（１４）において定義した通りである。）

で表される炭素数１～２０のフッ素化オキシアルキレン基であり、

該炭素数１～２０のフッ素化アルキレン基（１４）または該炭素数１～２０のフッ素化オキシアルキレン基（１５）中の隣接した２個の炭素原子間の単結合のうち少なくとも１本が、酸素原子、カルボニル基、スルホニル基、ビスカルボニルイミド基、ビススルホニルイミド基およびカルボニルスルホニルイミド基よりなる群から選ばれる２価の置換基によって置換されていてもよく、但し、該２価の置換基の数は、該整数ｑの５０％以下である。）

で表されるモノマーであることを特徴とする、請求項２０に記載の方法。

２２．該モノマー（ａ）が、下記式（１６）：

$$CF_2=CF-(OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}})_mO(CF_2)_nSO_2NR^7R^8 \qquad (16)$$

（式中、

mは０～５の整数であり；

nは１～５の整数であり；

R^7およびR^8は上記式（１１）において定義した通りである。）

で表されるモノマーであることを特徴とする、請求項２０に記載の方法。

２３．該モノマー（ａ）、（ｂ）および（ｃ）を共重合し、該モノマー（ｃ）がテトラフルオロエチレンを含むことを特徴とする、請求項２０～２２のいずれかに記載の方法。

２４．請求項２０～２３のいずれかに記載の方法で製造された共重合体。

２５．（Ａ）部分的または完全にフッ素化されたビニル基、および下記式（１１）：

$$-SO_2NR^7R^8 \qquad (11)$$

（式中、

R^7は水素原子；無置換、または、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基、酸アミド基、スルホニル基およびエー

テル基よりなる群から選ばれる少なくとも１種の置換基により置換され、合計１５個以下の炭素原子を有する、炭素数１～１０の炭化水素基；或いは少なくとも１個の炭素数１～１０の炭化水素基を置換基として含み、合計１０個以下の炭素原子を有する置換シリル基であり；

R^8は水素原子または該置換シリル基である。）

で表わされる基を有する少なくとも１種のモノマーに由来するモノマー単位；および

（Ｂ）部分的または完全にフッ素化されたビニル基、および下記式（１２）：

$$-SO_2X^3 \qquad (12)$$

（式中、X^3はフッ素原子、塩素原子または$-OR^9$基を表わし、R^9は該炭素数１～１０の無置換または置換炭化水素基、或いは該置換シリル基である。）

で表わされる基を有する少なくとも１種のモノマーに由来するモノマー単位

よりなるスルホニル基含有モノマー単位を包含することを特徴とするフッ素化共重合体。

２６．該モノマー単位（Ａ）および（Ｂ）、並びにテトラフルオロエチレンに由来するコモノマー単位を包含することを

特徴とする、請求項２５に記載のフッ素化共重合体。

２７．該モノマー単位（Ａ）の量が、該モノマー単位（Ａ）および（Ｂ）の合計モル量に対し０．００１～５０ｍｏｌ％であることを特徴とする、請求項２５または２６に記載の共重合体。

２８．該共重合体の重量（ｇ）を、該モノマー単位（Ａ）および（Ｂ）の合計モル量で除することによって求められる、該スルホニル基含有モノマー単位１ｍｏｌ当たりの該共重合体の重量が４００～１４００ｇ／ｍｏｌであることを特徴とする、請求項２５～２７のいずれかに記載の共重合体。

２９．該モノマー単位（Ａ）が、各々下記式（１３）：

$$CF_2=CF-Rf-SO_2NR^7R^8 \qquad (13)$$

（式中、

R^7およびR^8は上記式（１１）において定義した通りであり；

Ｒｆは単結合；下記式（１４）：

$$-C_qX^4{}_{2q}- \qquad (14)$$

（式中、

ｑは１～２０の整数であり；

X^4は、各々独立に、フッ素原子；また

は水素原子、塩素原子およびアルコキシ基よりなる群から選ばれる１価の置換基であり、但し、該１価の置換基の数は、X^4の数の３５％以下である。）

で表される炭素数１～２０のフッ素化アルキレン基；または

下記式（１５）：

$$-OC_qX^4_{2q}- \qquad (15)$$

（式中、qおよびX^4は上記式（１４）において定義した通りである。）

で表される炭素数１～２０のフッ素化オキシアルキレン基であり、

該炭素数１～２０のフッ素化アルキレン基（１４）または該炭素数１～２０のフッ素化オキシアルキレン基（１５）中の隣接した２個の炭素原子間の単結合のうち少なくとも１本が、酸素原子、カルボニル基、スルホニル基、ビスカルボニルイミド基、ビススルホニルイミド基およびカルボニルスルホニルイミド基よりなる群から選ばれる２価の置換基によって置換されていてもよく、但し、該２価の置換基の数は、該整数qの５０％以下である。）

で表されるモノマーに由来するモノマー単位であることを特徴とする、請求項２５～２８のいずれかに記載の共重合体。

３０．該モノマー単位（Ａ）が、各々下記式（１６）：

$$CF_2=CF-(OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}})_mO(CF_2)_nSO_2NR^7R^8 \qquad (16)$$

（式中、

ｍは０～５の整数であり；

ｎは１～５の整数であり；

Ｒ^{7}およびＲ^{8}は上記式（１１）において定義した通りである。）

で表されるモノマーに由来するモノマー単位であることを特徴とする、請求項２５～２８のいずれかに記載の共重合体。

３１．請求項２４～３０のいずれかに記載の共重合体またはそれを含む組成物から製造される共重合体膜。

３２．請求項２４～３０のいずれかに記載の共重合体またはそれを含む組成物を溶融成形することを含む、共重合体膜の製造方法。

３３．請求項３２に記載の方法によって製造される共重合体膜。

３４．単層膜であることを特徴とする、請求項３１または３３に記載の共重合体膜。

３５．請求項３１、３３および３４のいずれかに記載の共重合体膜を塩基性物質で処理することを含む、変性共重合体膜の製造方法。

３６．請求項３５に記載の方法で製造された変性共重合体膜。

３７．請求項３６に記載の変性共重合体膜を、アルカリ処理および酸処理よりなる群から選ばれる少なくとも一つの処理に付すことを特徴とする、高分子固体電解質膜の製造方法。

３８．請求項３７に記載の方法で製造された高分子固体電解質膜。

３９．請求項３１、３３および３４のいずれかに記載の共重合体膜を塩基性物質で処理することを含む、架橋共重合体膜の製造方法。

４０．請求項３９に記載の方法で製造された架橋共重合体膜。

４１．請求項４０に記載の架橋共重合体膜を、アルカリ処理

および酸処理よりなる群から選ばれる少なくとも一つの処理に付すことを特徴とする、架橋高分子固体電解質膜の製造方法。

４２．請求項４１に記載の方法で製造された架橋高分子固体電解質膜。

Fig.1

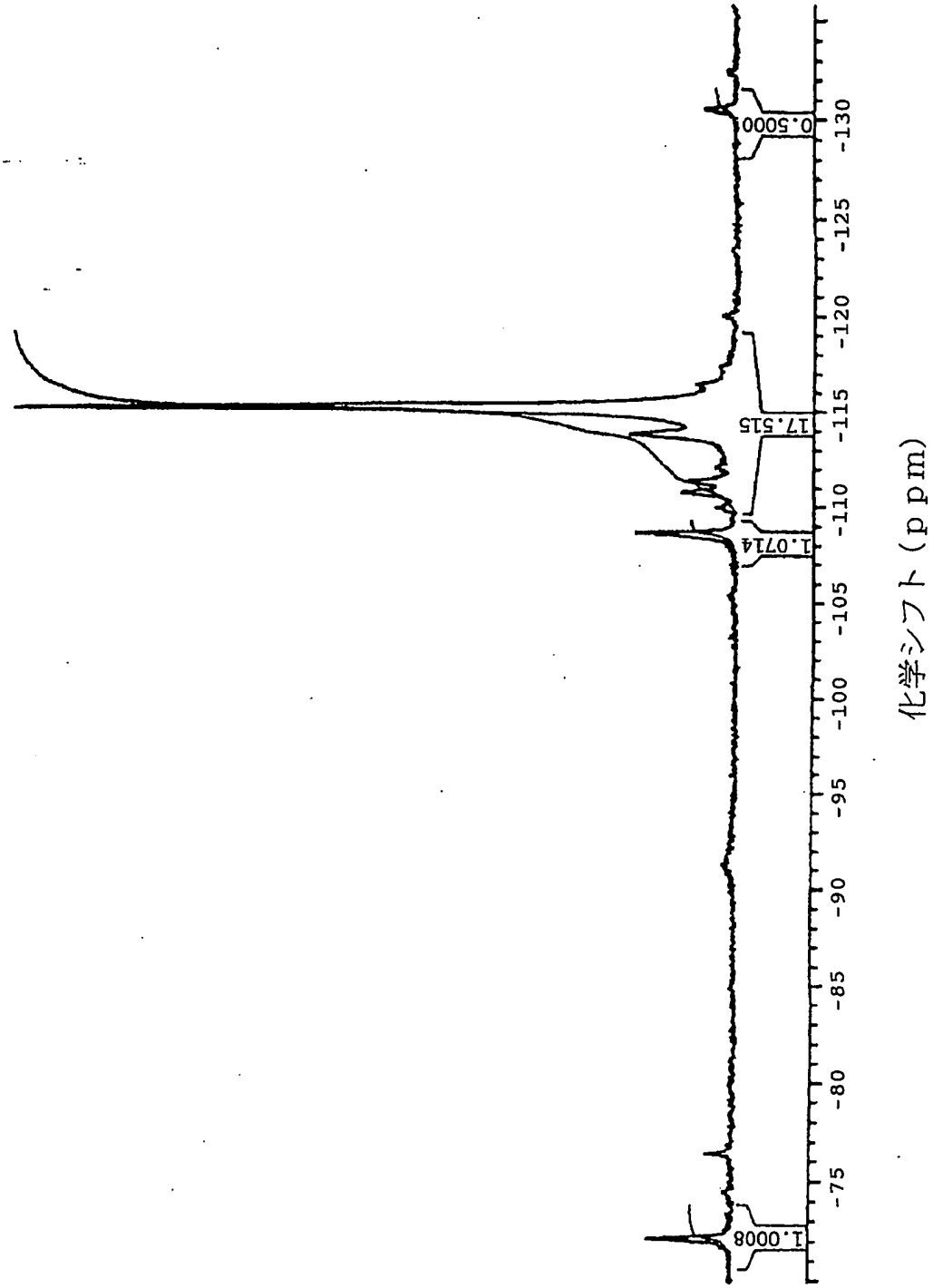
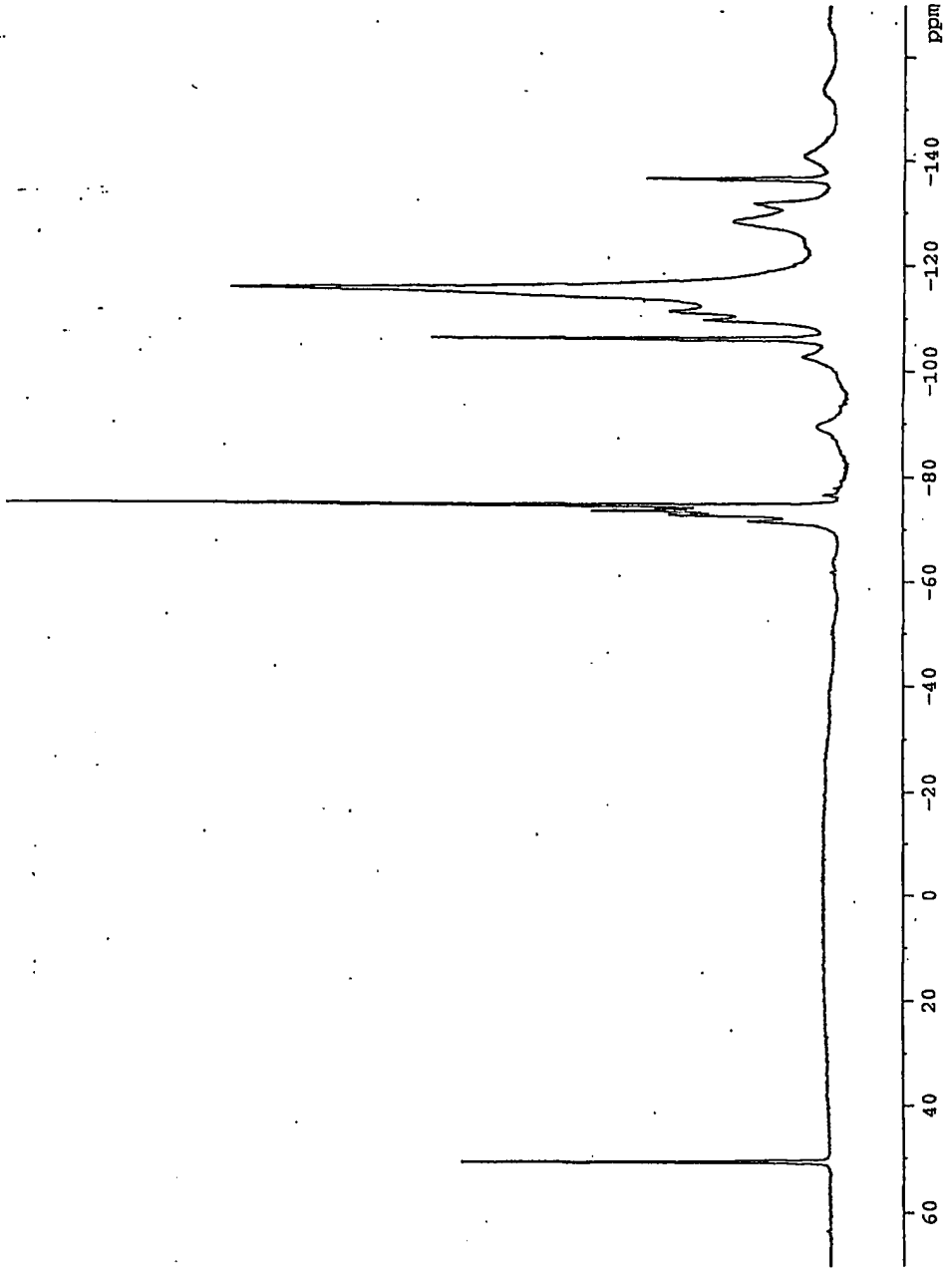

0.5000
17.515
1.0714
1.0008
-75
-80
-85
-90
-95
-100
-105
-110
-115
-120
-125
-130
化学シフト（ｐｐｍ）

Fig.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/00854

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C07C311/24, 303/36, C07F7/12, C08F214/26, C08F216/14, H01M8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] C07C311/00, 303/00, C07F7/00, C08F214/00, H01M8/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
REGISTRY(STN); CA(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 00/52085 A1 (E.I. Du Pont De Nemours and Co.), 08 September, 2000 (08.09.00), & EP 1157061 A1	1-5,10, 15-42 6-9,11-14
X Y	WO 99/45048 A1 (E.I. Du Pont De Nemours and Co.), 10 September, 1999 (10.09.99), & EP 1060200 A1 & JP 2002-505356 A	1-5,10, 15-42 6-9,11-14
X Y	WO 99/38842 A1 (Hydro-Quebec), 05 August, 1999 (05.08.99), & EP 973734 A1 & JP 2001-522376 A	1-5,10, 15-42 6-9,11-14
X Y	EP 302478 A1 (Tosoh Corp.), 08 February, 1989 (08.02.89), & JP 1-40498 A & US 4944852 A	1-5,10, 15-36 6-9,11-14

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [ ] See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 May, 2002 (28.05.02)	11 June, 2002 (11.06.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/00854

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 62-104891 A (Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd.), 15 May, 1987 (15.05.87), Pages 2 to 6 (Family: none)	1-5,10, 15-36 6-9,11-14
Y	US 4578512 A (Dow Chemical Co.), 25 March, 1986 (25.03.86), & JP 57-28025 A	6-9
Y	JP 56-138127 A (Daikin Industries, Ltd.), 28 October, 1981 (28.10.81), Pages 3 to 4 (Family: none)	11,12
Y	WO 94/27945 A1 (E.I. Du Pont De Nemours and Co.), 08 December, 1994 (08.12.94), & US 5350497 A & JP 9-501406 A & EP 699176 A1	13,14
X	ZHU, Shizheng et al., "Synthesis of diethyl N-(perfluoroalkanesulfonyl) phosphoramidates and N-(perfluoroalkanesulfonyl) phosphoramidic acids", Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements, 1998, Vol.140, pages 53 to 61	8
X	KENNEDY, Gerald L. Jr., "Increase in mouse liver weight following feeding of ammonium perfluoro-octanoate and related fluorochemicals", Toxicol. Lett., 1987, Vol.39, Nos. 2 to 3, pages 295 to 300	14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/00854

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The subject matters of the claims are classified into the following groups.

① Claims 1-19 and
that part of claims 22-24 and 30-42 which relates to the compound (1)

② Claims 20-21 and 25-29 and
that part of claims 22-24 and 30-42 which does not relate to the compound (1)

Between these groups, there is no relationship involving any special technical feature common to these. Consequently, these groups are not considered to be so linked as to form a single general inventive concept.

Therefore, the number of inventions disclosed in the claims of this

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

international application is 2.

国際調査報告	国際出願番号 PCT／JP02／00854

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl⁷ C07C311／24, 303／36, C07F7／12, C08F214／26, C08F216／14, H01M8／02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl⁷ C07C311／00, 303／00, C07F7／00, C08F214／00, H01M8／00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

REGISTRY (STN), CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X Y	WO 00/52085 A1(E. I. Du Pont De Nemours and Co.)2000.09.08 & EP 1157061 A1	1-5, 10, 15-42 6-9, 11-14
X Y	WO 99/45048 A1(E. I. Du Pont De Nemours and Co.)1999.09.10 & EP 1060200A A1 & JP 2002-505356 A	1-5, 10, 15-42 6-9, 11-14
X Y	WO 99/38842 A1(Hydro-Quebec)1999.08.05 & EP 973734 A1 & JP 2001-522376 A	1-5, 10, 15-42 6-9, 11-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
28.05.02	11.06.02

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）		
日本国特許庁（ISA／JP） 郵便番号100－8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	前田 憲彦 印	4H	8318
	電話番号 03－3581－1101 内線 3443		

様式PCT／ISA／210（第2ページ）（1998年7月）

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X Y	EP 302478 A1(Tosoh Corp.)1989.02.08 & JP 1-40498 A & US 4944852 A	1-5,10,15-36 6-9,11-14
X Y	JP 62-104891 A(東洋曹達工業株式会社)1987.05.15 第2-6頁 （ファミリーなし）	1-5,10,15-36 6-9,11-14
Y	US 4578512 A(Dow Chemical Company)1986.03.25 & JP 57-28025 A	6-9
Y	JP 56-138127 A(ダイキン工業株式会社)1981.10.28 第3-4頁 （ファミリーなし）	11,12
Y	WO 94/27945 A1(E. I. Du Pont De Nemours and Co.)1994.12.08 & US 5350497 A & JP 9-501406 A & EP 699176 A1	13,14
X	ZHU, Shizheng et al."Synthesis of diethyl N-(perfluoroalkane sulfonyl) phosphoramidates and N-(perfluoroalkanesulfonyl) phosphoramidic acids", Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements, 1998, Vol.140, p.53-61	8
X	KENNEDY, Gerald L., Jr.,"Increase in mouse liver weight following feeding of ammonium perfluorooctanoate and related fluorochemicals", Toxicol. Lett., 1987, Vol.39, No.2-3, p.295-300	14

国際調査報告

国際出願番号　PCT／JP02／00854

第Ⅰ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第８条第３項（ＰＣＴ１７条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第３文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載された発明はそれぞれ、
①請求の範囲1-19
請求の範囲22-24,30-42のうち化合物（１）に関する部分
②請求の範囲20-21,25-29
請求の範囲22-24,30-42のうち化合物（１）以外に関する部分
の群に区分され、それぞれの群の間は共通する特別な技術的特徴を含む関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。
したがって、請求の範囲に記載されている国際出願の発明の数は２である。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。

2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。

4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。